

ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE • BAND 25 • HEFT 7 • APRIL 1936

Das Intensitätsverhältnis $E_{\alpha\alpha'}/E_{\beta\gamma}$ und die Ausbeutekoeffizienten $u_{\alpha\alpha'}$ und $u_{\beta\gamma}$ für die charakteristische K-Strahlung von Co(27) bis Te(52)

Von Walter Grothey

(Mit 5 Figuren)

(Aus dem Laboratorium für Medizinische Physik an der Universität Göttingen)

Über die Intensitätsverhältnisse der Linien in der K-Serie liegt eine große Anzahl von Untersuchungen von Wooten¹⁾, Owen²⁾, Unnewehr³⁾, Duane und Stenström⁴⁾, Duane und Patterson⁵⁾, Siegbahn und Žáček⁶⁾, Allison und Armstrong⁷⁾, Duane und KangFuHu⁸⁾ sowie von H. Th. Meyer⁹⁾ vor. In allen Fällen wurde dabei die K-Strahlung durch Kathodenstrahlen erregt und in

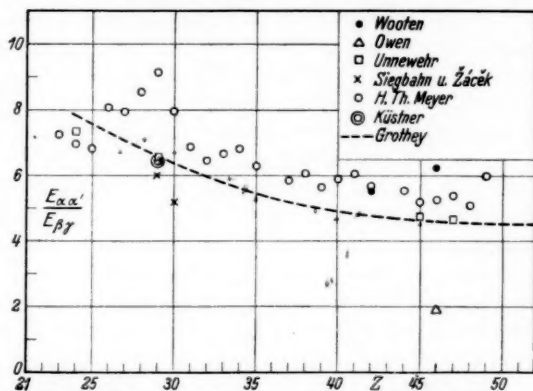


Fig. 1. Ergebnisse anderer Autoren für $E_{\alpha\alpha'}/E_{\beta\gamma}$.

einem Spektrometer zerlegt. Siegbahn und Žáček⁶⁾ sowie H. Th. Meyer⁹⁾ maßen die Intensität nach einer photographischen Methode, während sich alle anderen der genannten Forscher einer Ionisationskammer bedienten. Die Ergebnisse derjenigen Autoren, welche das Intensitätsverhältnis $E_{\alpha\alpha'}/E_{\beta\gamma}$ untersuchten, sind in Fig. 1 in Abhängigkeit von der Atomnummer Z zusammengestellt. Die punktierte Kurve entspricht den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit. Der Meßwert von Duane und Stenström für W liegt außerhalb der

Figur. Die Streuung der Einzelpunkte muß als recht erheblich bezeichnet werden.

Für die durch Röntgenstrahlen erregte K -Strahlung hat bisher wohl nur Küstner¹⁰⁾ das Intensitätsverhältnis für Cu(29) untersucht. Sein Filterdifferenzverfahren¹¹⁾ verzichtet auf jede Verwendung eines Spektralapparates. Es mißt die Intensitäten der fraglichen Linien direkt nach der Ionisationsmethode und ist daher frei von allen Fehlern des Reflexionsvermögens des Spektrometerkristalls, durch das jede Linie nach Art einer Gauss'schen Fehlerkurve auseinandergezogen erscheint; und ebenso frei von den Fehlerquellen der Plattenempfindlichkeit und Photometrierung der spektral-photometrischen Methode.

Die vorliegende Untersuchung hat es sich zur Aufgabe gemacht, das Intensitätsverhältnis $E_{\alpha\alpha'}/E_{\beta\gamma}$ für möglichst viele Elemente nach der Küstnerschen Methode zu untersuchen. Dabei soll die Genauigkeit durch folgende Maßnahmen gesteigert werden: erstens wird nach einer von Küstner¹²⁾ angegebenen Methode die Monochromasie der wirksamen Strahlung durch Reduktion auf reine $K_{\alpha\alpha'}$ -Strahlung erhöht; zweitens wird die Schwächung der untersuchten Linien im Differenzfilter durch einen weiteren Korrekturfaktor F_4 berücksichtigt; drittens wird der Einfluß der Schwächung von Primär- und Sekundärstrahlung im Strahler selbst eingehender untersucht und demgemäß der Korrekturfaktor F_1 verbessert. Weiterhin wird gezeigt, daß weder ein Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit noch leichtatomiger Komponenten bei chemischen Verbindungen besteht, und damit ermöglicht, auch solche für die Untersuchung zu verwenden. Die Zuverlässigkeit der Ergebnisse wird in doppelter Hinsicht geprüft: einerseits, indem bei Ag, Cd und Sb je zwei Filter zur Messung herangezogen und die Ergebnisse verglichen werden, und andererseits, indem ein ganz anderes, auf der Emission charakteristischer Strahlung beruhendes Verfahren zur Kontrolle verwandt wird. Schließlich werden die Ausbeutekoeffizienten $u_{\alpha\alpha'}$ und $u_{\beta\gamma}$ für das $K_{\alpha\alpha'}$ -Dublett und für die $(\beta + \gamma)$ -Linien berechnet und aus den Absorptionsmessungen einige interessante Werte für die Exponenten der Wellenlängen in der Nachbarschaft der K -Bandkante gewonnen.

I. Die Versuchsanordnungen

1. Für die Untersuchungen nach der Küstnerschen Absorptionsmethode diente eine Anordnung, wie sie dieser¹¹⁾ in seiner Arbeit über die Erzeugung intensiver monochromatischer Röntgenstrahlen nach dem Filterdifferenzverfahren beschrieben und daselbst in Fig. 7 schematisch dargestellt hat. Die luftgefüllte Ionisations-

kammer hatte 16 cm Durchmesser und 35 cm Länge; ihr Cellophanfenster war 0,05 mm dick. Der Luftweg: Strahlermitte bis Fenster maß 37,5 cm.

2. Für die Untersuchung nach der hier neu zu beschreibenden Emissionsmethode diente die Anordnung mit der halbkugeligen Ionisationskammer, wie sie Arends¹³⁾ zur Messung der Ausbeutekoeffizienten der K-Strahlung benutzte und daselbst unter I beschrieben und in Fig. 1 dargestellt hat. Zur Erhöhung der Empfindlichkeit auf Sekundärstrahlung war die Kugelwandung unter Aussparung des 0,01 mm dicken Cellophanfensters mit 0,1 mm starkem Blei ausgekleidet. Als Röhre diente hier eine Doglasröhre in Tutohaube; hierdurch konnte der Sekundärstrahler dem Fokus wesentlich genähert und die Intensität seiner Strahlung auf das Vielfache gesteigert werden.

Tabelle 1
Die Strahler

Strahler	Lieferant*)	Form	Reinheitsgrad
Co 27	Sch	Metallpulver	99,9% frei von Ni; Spuren Fe
Ni 28	Sch	Blech; 0,5 mm	etwa 99,5%; etwa 0,1% Co
Cu 29	K	Blech; 0,1 mm	pro analysi
Cu ₂ O	K	Pulver	„Kahlbaum“
CuO	K	„	zur Elementaranalyse
Zn 30	K	in bacillis; zu Blech gehämmert	pro analysi
As 33	Sch	Pulver	99,5–99,9%
Se 34	Sch	Metallpulver	etwa 99,5%; Rest Te
NaBr 35	Sch	Pulver	—
SrO 38	K	„	„Kahlbaum“
Y ₂ O ₃ 39	Sch	„	„
Y(NO ₃) ₃	K	„	vgl. VIII, 2
Zr 40	Sch	Blättchen gepulvert	etwa 99,9%
Nb ₂ O ₅ 41	Sch	Pulver	1,5% Ta = Säure + 0,4% Fe; 0,2% anderes
Mo 42	O	Blech; 0,2 mm	über 99,9%
Mo	Sch	Pulver	purissim.; etwa 99,9%
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ + 4H ₂ O	K	„	pro analysi
Rh 45	H	Blech; 0,1 mm	chemisch rein
Pd 46	H	Blech; 0,15 mm	„
Ag 47	H	Blech; 0,3 mm	„
Cd 48	K	Blech, selbst gewalzt	„Kahlbaum“
In 49	S	„	etwa 99,8%
Sn 50	Sch	in foliis (Stanniol)	etwa 99,9%
Sb ₂ O ₃ 51	K	Pulver	pro analysi
Te 52	Sch	in bacillis, gepulvert	etwa 99,2%

*) S = Sachtleben A-G für Bergbau u. Chem. Industrie; Sch = Dr. Theod. Schuchardt, Görlitz; K = Schering-Kahlbaum, Berlin; H = W. C. Heraeus, Hanau; O = Osram G. m. b. H., Berlin.

Bei beiden Anordnungen wurden zur Unterdrückung der Ionisation durch Höhenstrahlung und durch die Radiumpräparate der benachbarten Chirurgischen Klinik Urankammern justierbarer Aktivität in Kompensationsschaltung verwandt, wie sie Großkurth¹⁴⁾ beschrieben hat. Als Maß der Ionisation diente stets die an einem Präzisionsvoltmeter abgelesene Spannung, die bei Anlegen an den Mittelbelag eines Harmskondensators den Ausschlag des mit seinem Innenbelag verbundenen Fadenelektrometers gerade kompensierte.

II. Strahler und Filter

Die Strahler, deren charakteristische Sekundärstrahlung untersucht werden sollte, waren elliptisch (große Achse 8 cm, kleine Achse 6 cm) und standen unter 45° gegen Primärstrahl und Sekundärstrahl geneigt. Sie bestanden entweder aus Blechen oder Folien oder aus Pulvern. Zur Aufnahme der letzteren diente eine Tasche derselben Form und Größe, deren Vorderfenster 0,0125 mm starkes Cellophan bildete; die Rückwand bestand aus starkem Cellophan oder Aluminium. Die Dicke der Pulverschicht betrug 1–2 mm. Über die Strahler gibt im übrigen die Tab. 1 Aufschluß. Das Mo wurde uns geschenkt, das In zu einem Vorzugspreise überlassen; Rh und Pd wurden uns geliehen. Allen denen, die meine Untersuchung hierdurch unterstützten, sei mein wärmster Dank hierfür zum Ausdruck gebracht.

In Tab. 2 ist alles Wissenswerte über die Filter zusammengestellt, deren K -Bandkanten zwischen die α - und β -Linien des zu untersuchenden Elementes fallen.

III. Die Küstnersche Absorptionsmethode zur Bestimmung des Intensitätsverhältnisses $E_{\alpha\alpha'}/E_{\beta\gamma}$

eines Sekundärstrahlers sei in aller Kürze des Verständnisses halber wiederholt.

Die Ionisation durch die ungefilterte charakteristische Sekundärstrahlung liefert den Meßwert

$$(1) \quad i = i_{\alpha\alpha'} + i_{\beta\gamma}.$$

Nach Einschalten eines Filters, dessen K -Bandkante zwischen der α - und β -Linie des Sekundärstrahlers liegt, mißt man die Ionisation

$$(2) \quad i_F = i_{\alpha\alpha'} \cdot \left(\frac{i}{i_0} \right)_{\alpha\alpha'} + i_{\beta\gamma} \cdot \left(\frac{i}{i_0} \right)_{\beta\gamma}.$$

Tabelle 2
Die Selektivfilter

Filter	Lieferant*)	Verbindung	Herstellungsweise	Benutzt für $E_{\alpha\alpha'}/E_{\beta\gamma}$ von
Fe	K	Mohrsches Salz pro anal. mit Garantieschein	Wäßrige Lösung in Löschpap. aufgesogen	Co
Co	Sch	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pro anal. Ni = frei, reinst	Alkoholische Lösung in Filterpapier aufgesogen	Ni
Ni	H	Folie etwa 0,01 mm dick, chemisch rein	Folie mit Cellophan	Cu
Cu	Herb.	Folie etwa 0,01 mm dick, chem. rein, elektrolyt.	Folie mit Cellophan	Zn
Ge	K	GeO_2	Pulver m. Zaponlack auf Cellophan aufgestrichen	As
As	K	As_2O_3 pro analysi	Pulver m. Zaponlack auf Cellophan aufgestrichen	Se
Se	Sch	Se met. pulv. nigr. etwa 99,5% Rest Te	Pulver m. Zaponlack auf Cellophan aufgestrichen	Br
Rb	K	Rb_2CO_3 ; 99,9%	Pulver m. Schellack auf Filterpap. aufgestrichen	Sr; Y
Sr	Sch	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ puriss.	Wäßrige Lösung in Fließpap. aufgesogen	Y; Zr
Zr	Sch	$\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ oxysulfurat	Pulver m. Zaponlack auf Cellophan aufgestrichen	Nb; Mo
Ru	K	Ru_2Cl_3 „sehr rein“	Wäßrige Lösung in Löschpap. aufgesogen	Rh
Rh	H	Chemisch rein	Folie; $\frac{m}{f} = 0,03958$	Pd; Ag
Pd	H	Chemisch rein	Folie; $\frac{m}{f} = 0,03031$	Ag; Cd
Ag	H	Chemisch rein	Folie; $\frac{m}{f} = 0,03568$	Cd; In
Cd	K	„Kahlbaum“	$\frac{m}{f} = 0,04513$	Sn; Sb
Sn	Sch	In foliis je etwa 0,1 mm etwa 99,9%	$\frac{m}{f} = 0,05940$	Sb; Te

*) Herb. = Herbig & Co, Berlin; im übrigen vgl. Tab. 1.

Aus. beiden Gleichungen folgt das Ionisationsverhältnis

$$(3) \quad \frac{i_{\alpha\alpha'}}{i_{\beta\gamma}} = \frac{\frac{i_F}{i} - \left(\frac{i}{i_0}\right)_{\beta\gamma}}{\left(\frac{i}{i_0}\right)_{\alpha\alpha'} - \frac{i_F}{i}}$$

Die Ionisationsverhältnisse $\left(\frac{i}{i_0}\right)_{\alpha\alpha'}$ und $\left(\frac{i}{i_0}\right)_{\beta\gamma}$ sind, da es sich um monochromatische Strahlung handelt, gleichzeitig Intensitätsverhältnisse; sie müssen für das benutzte Filter gesondert bestimmt werden.

Dies geschah, indem auf jedem der beiden Absorptionsäste des Filters das i/i_0 für 4—5 Wellenlängen festgelegt wurde, wobei sich jeder Meßpunkt auf mindestens 8 Einzelbeobachtungen stützt. Durch die von Küstner¹²⁾ angegebene Korrekturrechnung war dabei die reine $K_{\alpha\alpha'}$ -Strahlung der benutzten Strahler wirksam. Trägt man $\log(\mu d)$ gegen den Logarithmus der Wellenlänge λ auf, so erhält man für jeden Ast eine Gerade. Ihre Gleichung wurde in jedem Falle nach der Methode der kleinsten Quadrate aus den Meßwerten errechnet. Da die Wellenlängen $\lambda_{\alpha\alpha'}$ und $\lambda_{\beta\gamma}$ bekannt sind, so findet man hieraus rechnerisch leicht $\left(\frac{i}{i_0}\right)_{\alpha\alpha'}$ und $\left(\frac{i}{i_0}\right)_{\beta\gamma}$ („Rechenverfahren“). Wie schon Küstner zeigte, kann man $\left(\frac{i}{i_0}\right)_{\alpha\alpha'}$ auch experimentell finden, wenn man durch hinreichend starke Selektivfilterung die Intensität der $\beta\gamma$ -Linien gegen die des $\alpha\alpha'$ -Dubletts auf etwa 1% schwächt („Meßverfahren“). Das Rechenverfahren wurde stets, das Meßverfahren außerdem bei 9 der untersuchten Elemente angewandt.

Steht die Ionisation i in der Luftkammer zur Energie E der Strahlung, die nach Durchsetzen des Cellophanfensters eintritt, in dem Verhältnis

$$(4) \quad \frac{i}{E} = F(\lambda),$$

so erhalten wir aus dem Ionisationsverhältnis das Intensitätsverhältnis der Linien nach Durchsetzen des Fensters

$$(5) \quad \frac{E'_{\alpha\alpha'}}{E'_{\beta\gamma}} = \frac{\frac{i_F}{i} - \left(\frac{i}{i_0}\right)_{\beta\gamma}}{\left(\frac{i}{i_0}\right)_{\alpha\alpha'} - \frac{i_F}{i}} \cdot \frac{F(\lambda_{\beta\gamma})}{F(\lambda_{\alpha\alpha'})}$$

wobei wir den letzten Bruch mit F_3 bezeichnen wollen. Auf dieses F_3 sowie auf drei weitere Faktoren, die nötig sind, um auf das Verhältnis der vom Atom emittierten $\alpha\alpha'$ - und $\beta\gamma$ -Energie zu schließen, kommen wir im folgenden zu sprechen.

IV. Die Schwächung der Röntgenstrahlen im Strahler (F_1)

Verstehen wir unter $E_{\alpha\alpha'}/E_{\beta\gamma}$ das statistische Mittel des Verhältnisses der vom Atom emittierten $\alpha\alpha'$ - und $\beta\gamma$ -Strahlungsenergie, so ist das Intensitätsverhältnis der austretenden Strahlung

$$(6) \quad \frac{E_{\alpha\alpha'}}{E_{\beta\gamma}} \cdot \frac{1}{F_1}.$$

Dabei ist, wie Küstner¹⁰⁾ zeigen konnte,

$$(7) F_1 = \frac{\int_{x=0}^{x=D \cdot \sqrt{2}} e^{-(\mu_p + \mu_{\beta\gamma}) \cdot x} dx}{\int_{x=0}^{x=D \cdot \sqrt{2}} e^{-(\mu_p + \mu_{\alpha\alpha'}) \cdot x} dx} \sim \frac{\left(\frac{i}{i_0}\right)_p \cdot \left(\frac{i}{i_0}\right)_{\beta\gamma} \Big|_{d_1} + \left(\frac{i}{i_0}\right)_p \cdot \left(\frac{i}{i_0}\right)_{\beta\gamma} \Big|_{d_2} + \dots}{\left(\frac{i}{i_0}\right)_p \cdot \left(\frac{i}{i_0}\right)_{\alpha\alpha'} \Big|_{d_1} + \left(\frac{i}{i_0}\right)_p \cdot \left(\frac{i}{i_0}\right)_{\alpha\alpha'} \Big|_{d_2} + \dots}$$

Hierin bedeuten D die Dicke des Strahlers; μ_p , $\mu_{\beta\gamma}$, $\mu_{\alpha\alpha'}$ bzw. die Schwächungskoeffizienten des anregungsfähigen Bruchteils der Primärstrahlung, der sekundären $\beta\gamma$ - und $\alpha\alpha'$ -Strahlung in ihm. Da die beiden letzteren monochromatisch sind, so sind auch $\mu_{\beta\gamma}$ und $\mu_{\alpha\alpha'}$ in Beziehung auf die Strahlertiefe x Konstante. Da wir indessen aus Intensitätsgründen genötigt sind, mit dem inhomogenen, kontinuierlichen Spektrum der Wolframantikathode anzuregen, so ist μ_p eine Funktion von x . Experimentell läßt es sich nach Küstner für solche Sekundärstrahler bestimmen, die in Folienform hergestellt werden können; bringt man solche in steigender Zahl in den Weg der Primärstrahlung, so ist die beobachtete Sekundärstrahlung ein Maß für $\left(\frac{i}{i_0}\right)_p$. Die Ergebnisse einer solchen Messung

an Cu zeigt Fig. 8 von Küstner¹⁰⁾, gleichzeitig mit $\left(\frac{i}{i_0}\right)_{\alpha\alpha'}$ und $\left(\frac{i}{i_0}\right)_{\beta\gamma}$ von Cu. Die rechte Seite obiger Gl. (7) gilt für aufeinanderfolgende differentielle Schichten d_1, d_2, \dots . Man hat dabei die Reihen in Zähler und Nenner solange fortzusetzen, bis sich durch Hinzufügen weiterer Glieder der Wert des Bruches nicht mehr ändert. Dabei zeigte sich nun, daß man d_1, d_2, \dots sehr klein wählen muß, um für F_1 ein richtiges Ergebnis zu erhalten. Dies lehren die Werte der Tab. 3 für Ni, Mo und Sn. Die erste Spalte enthält die d_1, d_2, \dots , mit denen gerechnet wurde; den Grenzwert für $d = 0$ erhält man leicht durch graphische Extrapolation. Je leichtatomiger

Tabelle 3

F_1 in Abhängigkeit von der Wahl der differentiellen Schichten d

d	Ni	Mo	Sn
0,05	—	—	1,201
0,04	—	—	1,198
0,03	—	1,225	1,196
0,02	1,233	1,214	1,194
0,01	1,207	1,208	1,193
0,00	1,200	1,205	1,192

der Strahler ist, desto dünner muß man die differentiellen Schichten ansetzen, um F_1 richtig zu erhalten. Diese Untersuchung ließ sich für diejenigen Elemente durchführen, die in Form von Folien zur Verfügung standen, nämlich für Ni, Cu, Mo, Rh, Pd, Ag und Sn, und zeigte (Tab. 6, Spalte 3), daß Extrapolation auf $d = 0$ nahezu dasselbe F_1 lieferte, nämlich $1,198 \pm 0,7\%$. Dieser Befund ermöglicht es, den Faktor $F_1 = 1,198$ mit einer Genauigkeit von $\pm 0,7\%$ auch für jene Elemente anzusetzen, für die er aus Mangel an verfügbaren dünnen Schichten nicht selbst gemessen werden konnte.

Eine andere Frage ist die, ob sich F_1 ändert, wenn man statt mit dem Element mit einer leichtatomigen Verbindung desselben arbeitet. Für leichtatomige Elemente müßte dieser Einfluß am stärksten in Erscheinung treten. Führt man die Rechnung einmal für Cu (29) und einmal für CuO durch, wobei man die hinlänglich bekannten Schwächungskoeffizienten für Sauerstoff nach der bekannten Mischungsformel in Ansatz bringt, so ergibt sich F_1 für CuO nur um 2% größer als für Cu; das liegt aber innerhalb der Meßfehlergrenzen und darf vernachlässigt werden. Wir dürfen also auch für leichtatomige Verbindungen mit $F_1 = 1,198$ rechnen.

V. Die Schwächung der Röntgenstrahlen auf dem Luftwege bis zur Ionisationskammer und im Fenster (F_2)

Der Rechnung wurden die neuesten Zahlenwerte von Küstner¹⁵⁾ zugrunde gelegt, die sich auf Schwächungsmessungen an monochromatischen Röntgenstrahlen in Luft und Cellophan stützen. Hiernach ist für alle Wellenlängen des hier untersuchten Bereichs 1 mm Cellophan 106,8 cm Luft äquivalent. Es wurden daher die 0,05 mm Cellophanfenster auf Luft bezogen und insgesamt mit $L = 42,8$ cm Luftweg gerechnet (vgl. I, 1). Für Luft diente die Schwächungsformel:

$$(8) \quad \frac{\mu}{\rho} = K \cdot \lambda^n + \frac{\sigma_0}{\rho} \cdot \frac{1}{1 + \frac{0,0484}{\lambda}}$$

mit den Konstanten

$$\begin{aligned} K &= 2,330, \\ n &= 3,130, \\ \frac{\sigma_0}{\rho} &= 0,2352, \\ \rho &= 0,00121. \end{aligned}$$

Die hiermit berechneten Faktoren

$$(9) \quad F_2 = \frac{e^{-\mu_{\beta\gamma} \cdot L}}{e^{-\mu_{\alpha\alpha'} \cdot L}}$$

sind in Spalte 4 der Tab. 6 mitgeteilt.

VI. Das Verhältnis Ionisation: Energie (F_3)

Der in Gl. (5) enthaltene Faktor

$$(10) \quad F_3 = \frac{F(\lambda_{\beta\gamma})}{F(\lambda_{\alpha\alpha'})}$$

wurde auf Grund des neuesten, an monochromatischen Röntgenstrahlen von Arends¹³⁾ gewonnenen Zahlenmaterials berechnet, das dort in Tab. 2 mitgeteilt wird. Da es sich auf eine 20 cm lange Ionisationskammer bezieht, wurden die Funktionen $F(\lambda)$ durch Multiplikation mit

$$(11) \quad \frac{1 - e^{-35 \mu}}{1 - e^{-20 \mu}}$$

auf die 35 cm lange Ionisationskammer umgerechnet, worin μ der Schwächungskoeffizient für Luft der Dichte 0,00121 ist. Die Faktoren F_3 zeigt Tab. 6 in Spalte 5.

VII. Der Einfluß des Differenzfilters (F_4)

Aus Intensitätsgründen ist es bisweilen — besonders bei Elementen höherer Atomnummer als etwa 40 — nicht möglich, das Differenzfilter so dick zu wählen, daß es in seiner Stellung B zwischen Kammer und Sekundärstrahler dessen K -Strahlung auf einen unmeßbar kleinen Betrag herabdrückt. Dieser Einfluß muß durch eine Korrektur ausgeschaltet werden.

Steht das Differenzfilter zwischen Fokus und Sekundärstrahler in Stellung A , so mögen aus diesem in Richtung auf die Kammer zu die Intensitäten

$$J_{0\alpha\alpha'} \quad \text{und} \quad J_{0\beta\gamma}$$

austreten. Bringt man das Differenzfilter nach B , so wird die Erregerstrahlung nicht mehr im Differenzfilter geschwächt, und die austretenden Linien sind daher k mal so intensiv. Sie selbst werden aber nunmehr im Differenzfilter bei B geschwächt, so daß aus diesem jetzt auf die Kammer zu die Intensitäten

$$k \cdot J_{0\alpha\alpha'} \cdot e^{-\mu_{\alpha\alpha'} d} \quad \text{und} \quad k \cdot J_{0\beta\gamma} \cdot e^{-\mu_{\beta\gamma} d}$$

austreten. Bei der durch das Verfahren vorgeschriebenen Differenzbildung werden dann die Intensitäten

$$J_{b\alpha\alpha'} = J_{0\alpha\alpha'} \cdot (1 - k \cdot e^{-\mu_{\alpha\alpha'} d}) \quad \text{und} \quad J_{b\beta\gamma} = J_{0\beta\gamma} \cdot (1 - k \cdot e^{-\mu_{\beta\gamma} d})$$

beobachtet. Man erhält also das Intensitätsverhältnis der aus dem

Strahler austretenden $\alpha\alpha'$ - und $\beta\gamma$ -Linien, wenn man das beobachtete Intensitätsverhältnis $J_{b\alpha\alpha'}/J_{b\beta\gamma}$ mit dem Faktor

$$(12) \quad F_A = \left[\frac{1 - k \cdot e^{-\mu_{\beta\gamma} d}}{1 - k \cdot e^{-\mu_{\alpha\alpha'} d}} \right]$$

multipliziert.

Während nun die Schwächungskoeffizienten $\mu_{\alpha\alpha'}$ und $\mu_{\beta\gamma}$ sowie die Dicke des Differenzfilters bekannt sind, muß der Faktor k besonders bestimmt werden. Ist die Intensität der monochromatischen Strahlung in der A -Stellung M_A , in der B -Stellung M_B , ist H die Intensität des kontinuierlichen Hintergrundes, und sind A bzw. B die in den entsprechenden Filterstellungen beobachteten Ionisationen, so gilt für das Filterdifferenzverfahren

$$(13) \quad \begin{aligned} M_A + H &= A, \\ M_B + H &= B. \end{aligned}$$

Hierbei ist nach dem oben ausgeführten

$$(14) \quad \begin{aligned} k \cdot M_A \cdot e^{-\mu d} &= M_B, \\ k &= \frac{M_B}{M_A} \cdot e^{+\mu d}. \end{aligned}$$

Der Exponent ist für die K -Strahlung des Sekundärstrahlers im Differenzfilter bekannt; zur Ermittlung von M_B/M_A aus (13) müssen wir aber noch H/M_B bestimmen. Hierfür kommt uns der Umstand zugute, daß nach Untersuchungen, über die von anderer Seite berichtet werden soll, die spektrale Verteilung von H nur durch die Spannung an der Röntgenröhre und durch die Art und Dicke des Differenzfilters bestimmt wird, während sie von der Art des Sekundärstrahlers so gut wie unabhängig ist. Wir können also H auch unter Verwendung eines anderen Sekundärstrahlers wie z. B. Cu (29) untersuchen, dessen K -Strahlung durch das für den schwereratomigen Sekundärstrahler benutzte Differenzfilter in B -Stellung völlig unterdrückt wird, so daß nur der reine Hintergrund H wirksam wird. Wir wählen uns nun ein Zusatzfilter aus, das so beschaffen ist, daß es mit dem Differenzfilter zusammen die K -Strahlung des schwereratomigen Strahlers auf einen unmeßbar kleinen Bruchteil herabdrückt. Durch Ein- und Ausschalten dieses Zusatzfilters in den am Cu-Strahler gestreuten und bei B mit dem Differenzfilter gefilterten Hintergrund erhalten wir den Meßwert

$$(15) \quad \frac{H_F}{H} = a.$$

Vertauschen wir nun wieder den Cu-Strahler gegen den schwereratomigen Strahler, lassen wir das Differenzfilter fest bei B und

schalten wir daselbst das Zusatzfilter, das die K-Strahlung des Strahlers auf einen unmeßbar kleinen Betrag unterdrückt, abwechselnd ein und aus, so erhalten wir den Meßwert

$$(16) \quad \frac{H_F}{H + M_B} = b^*).$$

Die beiden letzten Gleichungen ergeben:

$$\frac{M_B}{H} = \frac{a}{b} - 1.$$

Eliminieren des H hieraus und aus (13) liefert

$$(17) \quad \frac{M_B}{M_A} = \frac{1 - \frac{b}{a}}{\frac{A}{B} - \frac{b}{a}}.$$

Die nach (14) hiermit erhaltenen Werte k lagen für die Elemente Mo (42) bis Te (52) zwischen 1 und 3. Wurden mehrere Sekundärstrahler bei derselben Röhrenspannung und bei demselben Differenzfilter untersucht, so nahm das k mit steigender Atomnummer ab, was nach den Anregungsbedingungen auch zu erwarten ist. Bei 120 kV Röhrenspannung und 0,3 mm Cu als Differenzfilter ergab sich so für In (49), Sn (50) und Sb (51) bzw. 2,86, 2,41 und 2,20 für k .

Für Mo (42) und leichtatomigere Elemente war $k = 1$. Um zu prüfen, ob F_4 richtig berechnet ist, wurde bei 110 kV am Rohr die Linienstrahlung von Mo (42) einmal mit 0,1 mm Cu und einmal mit 0,3 mm Cu als Differenzfilter untersucht. Im letzten Falle war das Differenzfilter so stark bemessen, daß jede Exponentialfunktion in F_4 gegen 1 verschwindend klein und damit $F_4 = 1$ wurde. Wie Tab. 4 zeigt, reduzieren sich die in beiden Fällen verschiedenen,

Tabelle 4
Probe auf die Genauigkeit des Faktors F_4

Differenzfilter	0,1 mm Cu	0,3 mm Cu
$\left(\frac{J_{\alpha\alpha'}}{J_{\beta\gamma}}\right)_{\text{beob.}}$	6,06	5,88
F_4	0,972	1,000
$\left(\frac{J_{\alpha\alpha'}}{J_{\beta\gamma}}\right)_{\text{beob.}} \cdot F_4$	5,89	5,88

*) Es hat sich bewährt, die Werte a und b bei einer Empfindlichkeit des Elektrometers zu bestimmen, die höher war als die sonst bei der Messung von A und B übliche.

für $J_{\alpha\alpha'}/J_{\beta\gamma}$ beobachteten Werte durch die zugehörigen Faktoren F_4 auf denselben Wert, was auf die Richtigkeit unserer Berechnung von F_4 schließen läßt. Eine entsprechende Untersuchung an der Linienstrahlung von Cu (29) bei 90 kV und Differenzfiltern von 0,5 bzw. 0,8 mm Al bestätigten dies. Die Werte von F_4 gibt Tab. 6 in Spalte 6.

VIII. Die Ionisationsmessungen

1. Einfluß von Oberflächenbeschaffenheit und leichtatomigen Komponenten bei chemischen Verbindungen

Einflüsse dieser Art müßten in Erscheinung treten, wenn man i/i_0 für ein Filter mißt, dessen K-Bandkante zwischen das $\alpha\alpha'$ -Dublett und die $(\beta + \gamma)$ -Linien des Strahlers fällt. Tab. 5 zeigt die Ergebnisse solcher Versuche an Mo (42) und Cu (29). Jeder für i/i_0 angegebene Wert ist das Mittel aus einer größeren Anzahl von Beobachtungen. Zwischen Mo-Blech und Mo-Metallpulver besteht ein

Tabelle 5
Einfluß von Oberflächenbeschaffenheit und leichtatomigen Zusätzen

Strahler	i/i_0	Filter
Mo-Blech	0,5771	Zr
Mo-Metallpulver	0,5758	
Ammoniummolybdat	0,5753	
Cu-Blech	0,5577	Ni
Cu ₂ O	0,5575	
CuO	0,5573	

Unterschied von $2,3 \text{ ‰}$ zwischen Mo-Blech und Ammoniummolybdat ein solcher von $3,3 \text{ ‰}$. Zwischen Cu und seinen Sauerstoffverbindungen bleibt der Unterschied kleiner als 1 ‰ . Hier zeigt sich ein Gang mit zunehmendem Prozentgehalt an Sauerstoff. Ob diese sehr kleinen Unterschiede als reell anzusprechen sind, sei dahingestellt. Sie sind in jedem Falle so gering, daß es berechtigt erscheint, dort, wo keine Elemente als Strahler zur Verfügung stehen, an ihrer Stelle leichtatomige Verbindungen zu untersuchen. Dies geschah daher bei Br (35), Sr (38), Y (39), Nb (41) und Sb (51).

2. Einfluß der Verunreinigung durch schwereratomige Elemente

Die Ergebnisse für Y (39) und Nb (41) fallen aus den Ergebnissen stark heraus. Und zwar wurden bei Y zwei verschiedene Präparate untersucht: Y_2O_3 von Schuchardt und $Y(NO_3)_3$ von Kahlbaum. Dabei wurde bei jedem derselben sowohl ein Rb- als

auch ein Sr-Filter verwandt. Alle vier Ergebnisse lieferten übereinstimmend $E_{\alpha\alpha'}/E_{\beta\gamma} = 2,80 \pm 5\%$. Dieser Wert liegt im Vergleich zu den anderen Elementen viel zu tief. Das Y_2O_3 -Präparat wurde daher optisch-spektralanalytisch mit folgendem Ergebnis untersucht*):

Nd_2O_3	2 ‰	Ho_2O_3	1 ‰
Sm_2O_3	— „	Er_2O_3	2 „
Eu_2O_3	0,02 „	Cp_2O_3	0,1 „
Gd_2O_3	4 „	Yb_2O_3	2 „
Tb_2O_3	0,6 „	Nb_2O_5	— „
Dy_2O_3	6 „	Zr_2O_5	— „

Die Gesamtverunreinigung von 17,7 ‰ erklärt das zu niedrige Ergebnis für $E_{\alpha\alpha'}/E_{\beta\gamma}$ völlig. Denn da die gesamte K -Strahlung aller Verunreinigungen auf der kurzwelligen Seite der Filter- K -Kanten liegt, so täuscht sie eine zu intensive $\beta\gamma$ -Strahlung des Y vor. Nehmen wir an, es sei, entsprechend unseren Ergebnissen an anderen Elementen (Fig. 2), für reines Y :

$$\left(\frac{E_{\alpha\alpha'}}{E_{\beta\gamma}}\right)_Y \sim 5,$$

und setzen wir in erster Näherung die Intensität der K -Strahlung der verunreinigenden Elemente deren Prozentgehalt im Y_2O_3 proportional, so verhalten sich die Intensitäten wie

$$\frac{[E_{\alpha\alpha'} + E_{\beta\gamma}]_Y}{[E_{\alpha\alpha'} + E_{\beta\gamma}]_Y} = 0,177.$$

Dann wäre also das fehlerhafte Ergebnis:

$$\begin{aligned} \frac{E_{\alpha\alpha'} Y}{E_{\beta\gamma} Y + [E_{\alpha\alpha'} + E_{\beta\gamma}]_Y} &= \frac{E_{\alpha\alpha'} Y}{E_{\beta\gamma} Y + 0,177 [E_{\alpha\alpha'} + E_{\beta\gamma}]_Y} \\ &= \frac{\left(\frac{E_{\alpha\alpha'}}{E_{\beta\gamma}}\right)_Y}{1 + 0,177 \left[\left(\frac{E_{\alpha\alpha'}}{E_{\beta\gamma}}\right)_Y + 1\right]} = 2,42 \end{aligned}$$

zu erwarten. Bedenkt man, daß die Ionisierungsfähigkeit durch die kurzwellige K -Strahlung der verunreinigenden Elemente etwas geringer sein muß als die durch die $\beta\gamma$ -Linien des Y , so wird der Nenner in obiger Rechnung etwas kleiner und das Ergebnis etwas größer werden, so daß der Überschlag mit unserem Ergebnis 2,80 befriedigend übereinstimmt.

*) Die Untersuchung wurde durch Herrn Dr. Bauer am hiesigen Mineralogischen Institut ausgeführt.

Für Nb konnte leider die entsprechende spektralanalytische Untersuchung nicht durchgeführt werden. Es darf aber angenommen werden, daß die hier freilich geringere Abweichung ebenfalls durch Verunreinigungen bedingt wurde.

Aus diesen Darlegungen geht hervor, daß schon einige wenige Prozent von Verunreinigung durch schwereratomige Elemente genügen, um eine geringe Streuung der vorliegenden Meßergebnisse für die verschiedenen Elemente um eine glatte Kurve zu verursachen.

3. Ergebnisse bei 2 verschiedenen Filtern für denselben Strahler

Um die Genauigkeit der Ergebnisse prüfen zu können, wurde $E_{\alpha\alpha'}/E_{\beta\gamma}$ für Ag (47), Cd (48) und Sb (51) mit Hilfe von je 2 verschiedenen Filtern ermittelt. Die Ergebnisse $i_{\alpha\alpha'}/i_{\beta\gamma}$ gibt Tab. 6 in den Spalten 8 und 9 sowohl für das „Rechenverfahren“ wie für das „Meßverfahren“ (vgl. III). Dabei zeigt sich, daß die Unterschiede für jedes Element beim Rechenverfahren 6–7%, beim Meßverfahren hingegen nur 3–4% erreichen. Das letztere dürfte daher das genauere sein. Leider konnte es nur bei 9 Elementen angewandt werden, für die Metallfolien zur Wegfilterung der $\beta\gamma$ -Linien verfügbar waren; Verbindungen brachten Unsicherheiten mit sich.

4. Einfluß der Feinstruktur der Absorption an der kurzwelligen Seite der K-Kante

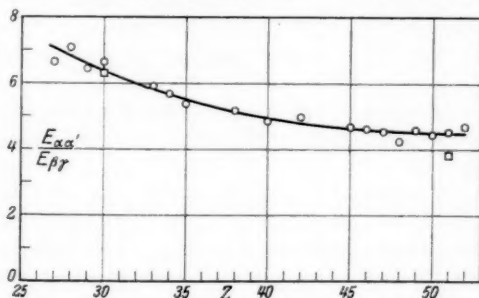
Es ist bekannt, daß die Absorption auf der kurzwelligen Seite der K-Kante Schwankungen aufweist, die sich auf einen Bereich von etwa 0,08 ÅE verteilen. Es sei hier nur auf die eindrucksvollen Aufnahmen von Coster und Veldkamp¹⁶⁾ an Fe, Cu und Zn verwiesen. Sie beobachteten beispielsweise am Cu in etwa 0,022 bzw. 0,026 ÅE Abstand von der K-Kante Schwankungen des Schwächungskoeffizienten von +7,8 bis –5,2%. Es ist nun durchaus damit zu rechnen, daß unsere $(\beta + \gamma)$ -Linien auf ein solches Maximum oder Minimum der Absorption fallen. Nach einer Überschlagsrechnung würde eine solche Unsicherheit von $\pm 6\%$ beim Schwächungskoeffizienten das Ergebnis von $E_{\alpha\alpha'}/E_{\beta\gamma}$ für Cu um etwa $\pm 3\%$ unsicher machen. Mit einer solchen Unsicherheit muß also von vornherein gerechnet werden.

IX. Die Ergebnisse für $E_{\alpha\alpha'}/E_{\beta\gamma}$ und ihr Vergleich mit denen anderer Autoren

Die Zahlenwerte für die vier Faktoren sowie ihr Produkt gibt Tab. 6. Für F_1 wurde überall mit dem Mittelwert 1,198 gerechnet. Die letzte Spalte enthält die Ergebnisse für $E_{\alpha\alpha'}/E_{\beta\gamma}$ als Produkte

Tabelle 6
Faktoren und Ergebnisse

Strahler	Filter	F_1	F_2	F_3	F_4	$F_1 \cdot F_2 \cdot F_3 \cdot F_4$	$i_{\alpha\alpha'}/i_{\beta\gamma}$			$E_{\alpha\alpha'}/E_{\beta\gamma}$
							Ber.	Gem.	Mittel	
Co 27	Fe	—	1,218	0,765	0,975	1,087	6,08	—	6,08	6,61
Ni 28	Co	1,200	1,171	0,758	0,986	1,048	6,75	—	6,75	7,07
Cu 29	Ni	1,203	1,133	0,753	0,996	1,019	6,16	6,49	6,32	6,45
Zn 30	Cu	—	1,107	0,748	0,989	0,978	6,95	6,67	6,81	6,66
As 33	Ge	—	1,058	0,730	0,992	0,916	6,44	—	6,44	5,90
Se 34	As	—	1,049	0,726	0,983	0,896	6,32	—	6,32	5,66
Br 35	Se	—	1,040	0,721	0,970	0,870	6,11	—	6,11	5,32
Sr 38	Rb	—	1,024	0,706	0,982	0,851	6,10	—	6,10	5,19
Y _{sch} 39	Rb	—	1,020	0,703	0,980	0,842	3,44	—	3,33	[2,80]
Y _{sch} 39	Sr	—	1,020	0,703	0,980	0,842	3,51	—		
Y _K 39	Rb	—	1,020	0,703	0,980	0,842	3,21	—		
Y _K 39	Sr	—	1,020	0,703	0,980	0,842	3,19	—		
Zr 40	Sr	—	1,017	0,701	0,974	0,831	5,82	—	5,82	4,84
Nb 41	Zr	—	1,014	0,698	0,972	0,824	4,48	—	4,48	[3,69]
Mo 42	Zr	1,205	1,013	0,693	0,972	0,818	6,06	—	6,06	4,96
Rh 45	Ru	1,190	1,009	0,687	0,936	0,777	6,00	—	6,00	4,67
Pd 46	Rh	1,190	1,008	0,685	0,955	0,789	5,81	5,86	5,83	4,60
Ag 47	Rh	1,206	1,007	0,683	0,941	0,774	5,50	6,10	5,84	4,52
Ag 47	Pd	—	1,007	0,683	0,941	0,774	5,90	5,87		
Cd 48	Pd	—	1,006	0,682	0,902	0,741	5,86	5,83	5,71	4,24
Cd 48	Ag	—	1,006	0,682	0,902	0,741	5,52	5,65		
In 49	Ag	—	1,005	0,680	0,937	0,766	5,88	6,10	5,99	4,59
Sn 50	Cd	1,192	1,004	0,682	0,924	0,754	5,85	5,90	5,87	4,43
Sb 51	Cd	—	1,003	0,683	0,904	0,741	5,89	6,02	6,10	4,52
Sb 51	Sn	—	1,003	0,683	0,904	0,741	6,32	6,19		
Te 52	Sn	—	1,003	0,684	0,942	0,773	5,95	6,19	6,07	4,69

Fig. 2. Ergebnisse von Grothey für $E_{\alpha\alpha'}/E_{\beta\gamma}$

der vier Faktoren und der Mittelwerte der Ionisationsverhältnisse $i_{\alpha\alpha'}/i_{\beta\gamma}$. Die Ergebnisse für die verunreinigten Präparate Y und Nb sind eingeklammert. Die Abhängigkeit des $E_{\alpha\alpha'}/E_{\beta\gamma}$ von der Atomnummer zeigt Fig. 2. Alle Punkte schmiegen sich auf einige Prozent einer glatten Kurve an, die von leichten Atomnummern her abfällt, um bei etwa Ag (47) in eine Konstante überzugehen.

Es ist interessant, daß die Ionisationsmessungen von $i_{\alpha\alpha'}/i_{\beta\gamma}$ für alle Elemente etwa denselben Wert ergeben, und daß der Gang von $E_{\alpha\alpha'}/E_{\beta\gamma}$ mit der Atomnummer vorwiegend durch die Faktoren F_2 , F_3 und F_4 bedingt wird.

Von den anderen Autoren hat nur Küstner¹⁰⁾ nach derselben Methode Cu untersucht. In Tab. 7 sind seine Werte den hier mit zahlreichen Verbesserungen gewonnenen gegenübergestellt.

Tabelle 7

Vergleich zwischen den Ergebnissen von Küstner und Grothey für Cu
Strahler: Cu; Filter: Ni

Autor	F_1	F_2	F_3	F_4	$F_1 \cdot F_2 \cdot F_3 \cdot F_4$	$i_{\alpha\alpha'}/i_{\beta\gamma}$	$E_{\alpha\alpha'}/E_{\beta\gamma}$
Küstner	1,240	1,092	0,762	1,000	1,032	6,205	6,417
Grothey	1,203	1,133	0,753	0,996	1,019	6,32	6,45

Die Übereinstimmung auf $1/2\%$ ist vorzüglich. In ausgezeichnete Übereinstimmung mit den Ergebnissen des Verfassers stehen auch die Werte von Unnewehr⁹⁾ für die Antikathodenstrahlung von Cr, Cu, Rh und Ag, die mit Spektrometer und Ionisationskammer gewonnen wurden (Fig. 1). Erträglich ist noch die Übereinstimmung des Cu-Wertes von Siegbahn und Žáček⁶⁾, nicht aber die ihres Zn-Punktes. Bei allen Meßwerten anderer Autoren kann von Übereinstimmung nicht mehr gesprochen werden. Nur wegen ihres Umfanges sind deshalb die Ergebnisse von H. Th. Meyer⁹⁾ erwähnenswert. Nach ihnen scheint es so, als ob $E_{\alpha\alpha'}/E_{\beta\gamma}$ mit steigender Atomnummer von etwa $Z = 25$ ab anstiege und bei $Z = 29$ nach Art einer Bandkante steil wieder abfiel, um von da ab allmählich weiterzusinken. Ein zweiter Anstieg scheint bei $Z = 49$ angedeutet zu sein. Die Ergebnisse des Verfassers zeigen indessen nichts, was auf einen solchen nicht monotonen Verlauf der Kurve hindeutete.

X. Eine Emissionsmethode zur Bestimmung von $E_{\alpha\alpha'}/E_{\beta\gamma}$

Zu unserem Strahler, dessen $E_{\alpha\alpha'}/E_{\beta\gamma}$ wir bestimmen wollen, suchen wir uns zwei Elemente I und II aus, die folgende Bedingungen erfüllen sollen (Fig. 3): die K -Bandkante von I soll um ein Geringes langwelliger sein als die $K\alpha'$ -Linie des Strahlers; und die K -Bandkante von II soll zwischen $\alpha\alpha'$ und $\beta\gamma$ des Strahlers liegen. Lassen wir nun die K -Strahlung unseres Strahlers auf diese Elemente fallen, so wird die charakteristische Sekundärstrahlung von I durch alle 4 K -Serienlinien des Strahlers angeregt, während die charakteristische Strahlung von II nur durch die $(\beta + \gamma)$ -Linien unseres Strahlers angeregt wird. Wir bringen nun nacheinander beide Elemente I

und II in den Mittelpunkt der unter I, 2 beschriebenen Ionisationskammer und untersuchen für jedes derselben bei einer Reihe monochromatischer Primärstrahler das Verhältnis der Ionisation i_c durch die charakteristische Sekundärstrahlung zur Ionisation i_p durch die Primärstrahlung unseres Strahlers. Die Elemente I und II werden dabei mit einer graphitierten Cellophanschicht bedeckt, deren Dicke ausreicht, um alle Elektronen zurückzuhalten. Das Ergebnis sind zwei Kurvenzüge, wie sie Fig. 3 schematisch in Abhängigkeit von der Frequenz darstellt. Beim Element I können wir daraus

$$(18) \quad \frac{i_{c\alpha\alpha'I}}{i_{p\alpha\alpha'}} = t_{\alpha\alpha'I}$$

für das $\alpha\alpha'$ -Dublett unseres Strahlers entnehmen. Für seine $(\beta + \gamma)$ -Linien finden wir beim Element I

$$(19) \quad \frac{i_{c\beta\gamma I}}{i_{p\beta\gamma}} = t_{\beta\gamma I}$$

und beim Element II

$$(20) \quad \frac{i_{c\beta\gamma II}}{i_{p\beta\gamma}} = t_{\beta\gamma II}.$$

Aus dem bekannten Ordinatenverhältnis

$$\frac{t_{\beta\gamma I}}{t_{\beta\gamma II}} = \frac{i_{c\beta\gamma I}}{i_{c\beta\gamma II}} = c$$

folgt

$$(21) \quad i_{c\beta\gamma I} = c \cdot i_{c\beta\gamma II}.$$

Hiermit können wir also aus der bei Bestrahlung des Elements II beobachteten Ionisation $i_{c\beta\gamma II}$ angeben, wie groß die Ionisation $i_{c\beta\gamma I}$ wäre, wenn es möglich wäre, das Element I nur durch die $(\beta + \gamma)$ -Linien unseres Strahlers anzuregen. Nunmehr bestrahlen wir zunächst die Kammer allein und alsdann die Kammer mit den Elementen I und II nacheinander. Für Element I und für die Kammer allein erhalten wir dann, da hier die Linien $\alpha\alpha' + \beta\gamma$ wirksam sind, das Ionisationsverhältnis

$$(22) \quad \frac{i_{c\alpha\alpha'I} + i_{c\beta\gamma I}}{i_{p\alpha\alpha'} + i_{p\beta\gamma}} = S_{\alpha\alpha'\beta\gamma I}.$$

Für Element II und die Kammer allein folgt, da hier nur die $(\beta + \gamma)$ -Linien anregen, das Ionisationsverhältnis

$$(23) \quad \frac{i_{c\beta\gamma II}}{i_{p\alpha\alpha'} + i_{p\beta\gamma}} = S_{\beta\gamma II}.$$

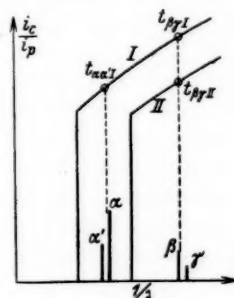


Fig. 3.
Zur Emissionsmethode

Multiplikation mit c liefert vermöge (21)

$$(24) \quad \frac{i_{c\beta\gamma I}}{i_{p\alpha\alpha'} + i_{p\beta\gamma}} = c \cdot S_{\beta\gamma II}.$$

Aus (22) und (24) erhalten wir das Ionisationsverhältnis

$$(25) \quad \left(\frac{i_{c\alpha\alpha'}}{i_{c\beta\gamma}} \right)_I = \frac{1}{c} \cdot \frac{S_{\alpha\alpha'\beta\gamma I}}{S_{\beta\gamma II}} - 1,$$

und vermöge der Beziehungen (18) und (19) läßt sich dies in

$$(26) \quad \left(\frac{i_{p\alpha\alpha'}}{i_{p\beta\gamma}} \right)_I = \left[\frac{1}{c} \cdot \frac{S_{\alpha\alpha'\beta\gamma I}}{S_{\beta\gamma II}} - 1 \right] \cdot \left(\frac{t_{\beta\gamma}}{t_{\alpha\alpha'}} \right)_I$$

überführen. Die linke Seite ist das Verhältnis der Ionisation durch das $\alpha\alpha'$ -Dublett unseres Strahlers zu derjenigen durch seine $(\beta + \gamma)$ -Linien in der 20 cm langen Luftkammer. Die rechte Seite enthält nur beobachtete Größen.

Daß die Ionisationskammer mit Blei ausgelegt war, das nur von der Sekundärstrahlung der Elemente I und II getroffen werden konnte und somit zur Verstärkung der Ionisation durch diese diente, ist dabei belanglos; denn die eckige Klammer stellt das Ionisationsverhältnis der durch verschiedene Linien des Strahlers angeregten charakteristischen Sekundärstrahlung des Elements I dar, der Verstärkungsfaktor kürzt sich daher. Und da die Größen $t_{\alpha\alpha' I}$ und $t_{\beta\gamma I}$ unter Verwendung des Bleibelags bestimmt wurden, ist sein Einfluß in der runden Klammer bereits berücksichtigt.

Um das auf das Atom des Strahlers bezogene Intensitätsverhältnis $E_{\alpha\alpha'}/E_{\beta\gamma}$ zu erhalten, muß die letzte Gl. (26) ebenfalls mit vier Faktoren $F_1' \cdot F_2' \cdot F_3' \cdot F_4'$ multipliziert werden, die dieselbe Bedeutung wie oben haben. Dabei war F_4' dasselbe wie oben. Indessen war F_1' anders als F_1 und mußte neu bestimmt werden, da hier eine Doglasröhre mit dickerer Glaswand verwandt wurde. Ebenfalls waren der Luftweg (52,4 cm), sowie das Kammerfenster (0,0155 cm Cellophan) anders, so daß sich ein anderes F_2' ergab. Da die Kammerlänge 20 cm betrug, konnten für F_3' direkt die Werte von Arends benutzt werden.

Die Ergebnisse für Zn und Sb zeigt Tab. 8. Die Zahlenwerte stellen Mittelwerte dar, bei $S_{\beta\gamma II}$ von Zn aus 10 und bei $S_{\beta\gamma II}$ von Sb aus 18 Beobachtungen. Die Übereinstimmung mit der Absorptionsmethode ist bei Zn vorzüglich; die Abweichung um 15% bei Sb beruht nicht auf Verunreinigungen, da sowohl mit Metall wie mit demselben Sb_2O_3 -Präparat gearbeitet wurde wie bei der Absorptionsmethode, wobei sich völlig übereinstimmende Werte ergaben. Hinsichtlich des zu erwartenden Fehlers ist aber zu be-

Tabelle 8

Meßwerte und Ergebnisse für Zn und Sb nach der Emissionsmethode

$E_{\alpha\alpha'}/E_{\beta\gamma}$ von:	Zn	Sb
Element I	Ni	Ag
Element II	Cu	Cd
$S_{\alpha\alpha'\beta\gamma I}$	0,1130	0,3804
$S_{\beta\gamma II}$	0,01887	0,0716
c	1,01	1,013
$t_{\beta\gamma I}$	0,1180	0,429
$t_{\alpha\alpha' I}$	0,1012	0,367
F_1'	1,25	1,23
F_2'	1,18	1,007
F_3'	0,732	0,685
F_4'	0,989	0,904
$E_{\alpha\alpha'}/E_{\beta\gamma}$	6,30	3,81
Differenz gegen Absorptionsmethode }	- 1%	- 15%

denken, daß der Wert $S_{\beta\gamma II}$ nicht direkt beobachtet werden kann, sondern aus zwei Messungen folgt, deren eine die Ionisation durch die K -Strahlung in der Kammer allein (i_p), und deren andere dieselbe vermehrt um die nur durch die $(\beta + \gamma)$ -Linien angeregte, schwache charakteristische Strahlung des Elements II ($i_{p+c II}$) ist. Aus ihnen folgt dann $S_{\beta\gamma II}$ nach der Formel

$$S_{\beta\gamma II} = \frac{i_{p+c II} - i_p}{i_p} = \frac{i_{p+c II}}{i_p} - 1;$$

der Bruch rechts ergab sich aber für Sb nur um 7,16% größer als 1. Schon ein um nur 0,9% kleinerer Meßwert $i_{p+c II}$ hätte genügt, um ein mit der Absorptionsmethode völlig übereinstimmendes Ergebnis zu liefern.

In der außerordentlich hohen Anforderung an die Meßgenauigkeit liegt ein Nachteil der Emissionsmethode gegenüber der Absorptionsmethode. Immerhin scheint sie ausbaufähig und hat zum wenigsten den Wert einer Kontrolle.

XI. Die Ausbeutekoeffizienten $u_{\alpha\alpha'}$ und $u_{\beta\gamma}$

Bekanntlich definiert man den Ausbeutekoeffizienten u_K der K -Serie als denjenigen Bruchteil aller Absorptionsakte in der K -Schale, auf die die Emission eines K -Quants folgt. Sinngemäß definieren wir als $u_{\alpha\alpha'}$ bzw. $u_{\beta\gamma}$ denjenigen Bruchteil aller Absorptionsakte in der K -Schale, auf die die Emission eines $K_{\alpha\alpha'}$ -Quants bzw. eines $K_{\beta\gamma}$ -Quants folgt.

Dann muß

$$(27) \quad u_{\alpha\alpha'} + u_{\beta\gamma} = u_K$$

und

$$(28) \quad \frac{E_{\alpha\alpha'}}{E_{\beta\gamma}} = \frac{u_{\alpha\alpha'} \cdot h\nu_{\alpha\alpha'}}{u_{\beta\gamma} \cdot h\nu_{\beta\gamma}} = \frac{u_{\alpha\alpha'} \cdot \lambda_{\beta\gamma}}{u_{\beta\gamma} \cdot \lambda_{\alpha\alpha'}}$$

sein. Aus diesen beiden Gleichungen folgt:

$$(29) \quad \left\{ \begin{array}{l} u_{\alpha\alpha'} = \frac{u_K \cdot \frac{E_{\alpha\alpha'}}{E_{\beta\gamma}} \cdot \frac{\lambda_{\alpha\alpha'}}{\lambda_{\beta\gamma}}}{1 + \frac{E_{\alpha\alpha'}}{E_{\beta\gamma}} \cdot \frac{\lambda_{\alpha\alpha'}}{\lambda_{\beta\gamma}}} \\ \text{und} \\ u_{\beta\gamma} = \frac{u_K}{1 + \frac{E_{\alpha\alpha'}}{E_{\beta\gamma}} \cdot \frac{\lambda_{\alpha\alpha'}}{\lambda_{\beta\gamma}}} \end{array} \right.$$

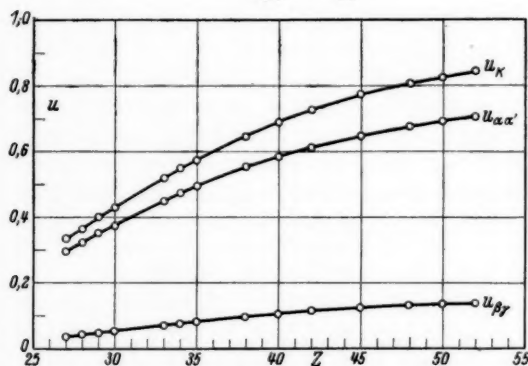


Fig. 4. Ausbeutekoeffizienten u_K , $u_{\alpha\alpha'}$ und $u_{\beta\gamma}$

Nach Arends¹³⁾ besteht zwischen u_K und der Atomnummer Z die Beziehung

$$(30) \quad u_K = 0,957 \cdot \frac{Z^4}{0,9847 \cdot 10^6 + Z^4},$$

die sowohl seine Ergebnisse wie die zuverlässigsten der Literatur sehr gut wiedergibt. Mit Hilfe von (30) und der Kurve für $E_{\alpha\alpha'}/E_{\beta\gamma}$ in Fig. 2 berechnen sich leicht aus (29) die Werte für $u_{\alpha\alpha'}$ und $u_{\beta\gamma}$, die in Fig. 4 zugleich mit u_K dargestellt sind.

XII. Einige Ergebnisse der Absorptionsmessungen

Im Verlaufe der vorliegenden Untersuchung war es erforderlich, für die in Tab. 2 zusammengestellten Filter die Absorption beiderseits der K -Kante mit möglichst großer Genauigkeit innerhalb eines

kleineren Bereichs festzulegen. Als Beispiel einer solchen Messung sei Fig. 5 für Cd (48) wiedergegeben. Die ausgezogenen Geraden sind, wie stets bei der vorliegenden Untersuchung, nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Dabei zeigt sich eine für alle

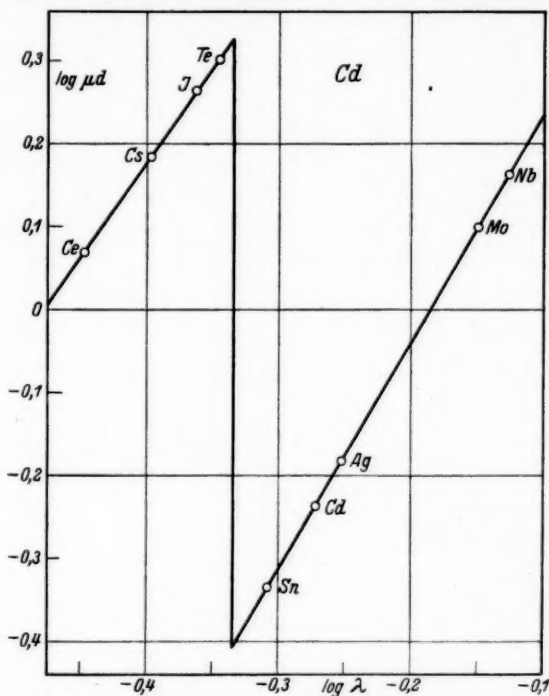


Fig. 5. Absorption von Cd in logarithmischer Darstellung. Die Elemente neben den Meßpunkten bezeichnen die Primärstrahler

Tabelle 9

Exponenten der Wellenlänge beiderseits nahe der K-Kante

Absorbens	n kurzwellig	n langwellig	Absorbens	n kurzwellig	n langwellig
Fe 26	2,720	2,863	Sr 38	2,438	2,845
Co 27	2,570	2,759	Zr 40	2,648	2,733
Ni 28	2,619	2,721	Ru 44	2,465	2,755
Cu 29	2,612	2,711	Rh 45	2,520	2,754
Ge 32	2,459	2,792	Pd 46	2,475	2,712
As 33	2,410	2,604	Ag 47	2,339	2,760
Se 34	2,334	2,631	Cd 48	2,305	2,722
Rb 37	2,418	2,796	Sn 50	2,543	2,838

Tabelle 10
Absorptionssprünge

Element	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	Sn 50
τ_k/τ_l	5,66	5,73	5,60	5,41	5,62

Filter typische Erscheinung: in der Nähe der *K*-Kante verläuft der langwellige Absorptionsast steiler als der kurzwellige, wenn man $\log \mu d$ gegen $\log \lambda$ aufträgt. Tab. 9 gibt die Exponenten n von λ , die dem Tangens des Neigungswinkels entsprechen. Als Mittelwerte erhalten wir

$$n_{\text{kurzwellig}} = 2,492 \pm 6\%,$$

$$n_{\text{langwellig}} = 2,750 \pm 5\%.$$

Für einige Elemente ließ sich der Absorptionssprung τ_k/τ_l an der *K*-Kante bestimmen (Tab. 10). Er liegt um einige wenige Prozent unter den Werten der Großkurthschen¹⁴⁾ Kurve.

Zusammenfassung

1. Die Absorptionsmethode von Küstner zur Bestimmung des Intensitätsverhältnisses $E_{\alpha\alpha'}/E_{\beta\gamma}$ wird in mehrfacher Hinsicht ausgebaut.

2. Es wird gezeigt, daß weder die Oberflächenbeschaffenheit des Strahlers noch leichtatomige Komponenten bei Verbindungen das Ergebnis merklich beeinflussen.

3. Hierauf fußend, ließ sich das $E_{\alpha\alpha'}/E_{\beta\gamma}$ für 20 Elemente oder leichtatomige Verbindungen derselben zwischen Co (27) und Te (52) mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 6\%$ bestimmen.

4. Das Verhältnis $E_{\alpha\alpha'}/E_{\beta\gamma}$ nimmt, in Abhängigkeit von der Atomnummer Z aufgetragen, mit steigendem Z monoton ab und wird für $Z = 47$ im untersuchten Bereich konstant.

5. Die Übereinstimmung ist vorzüglich mit den Ergebnissen von Unnewehr an Cr, Cu, Rh und Ag und von Küstner an Cu. Sprunghafte Änderungen des $E_{\alpha\alpha'}/E_{\beta\gamma}$ mit der Atomnummer, wie sie H. Th. Meyer fand, haben sich nirgends gezeigt.

6. Im Falle von Y konnte nachgewiesen werden, daß eine Verunreinigung von etwa 18% durch schweratomige Elemente vorhanden war, die das Ergebnis vollkommen fälschte. Die Abweichung ließ sich quantitativ erklären.

7. Es wird eine auf charakteristischer Sekundärstrahlung beruhende Emissionsmethode zur Bestimmung von $E_{\alpha\alpha'}/E_{\beta\gamma}$ beschrieben und auf die Elemente Zn (30) und Sb (51) angewandt. Die Übereinstimmung ist bei Zn vorzüglich; bei Sb beträgt die Abweichung

15%. Das beruht offenbar darauf, daß sich die Methode als äußerst empfindlich gegen kleinste Beobachtungsfehler erweist.

8. Aus den Ergebnissen für $E_{\alpha\alpha'}/E_{\beta\gamma}$ und aus den bekannten Ausbeutekoeffizienten u_K für alle Linien der K -Serie werden die Ausbeutekoeffizienten $u_{\alpha\alpha'}$ und $u_{\beta\gamma}$ für das $\alpha\alpha'$ -Dublett und für die $(\beta + \gamma)$ -Linien bestimmt.

9. Bei den genauen Untersuchungen der Absorption in kurz- und langwelliger Nachbarschaft der K -Kante zeigt sich übereinstimmend bei allen 16 untersuchten Elementen, daß der Exponent n von λ in der Absorptionsformel auf der kurzwelligen Seite kleiner ist als auf der langwelligen.

Die Untersuchung wurde im Laboratorium für Medizinische Physik an der Chirurgischen Universitätsklinik zu Göttingen durchgeführt. Wärmsten Dank schulde ich Herrn Prof. Dr. Küstner für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die unermüdliche Förderung derselben. Herzlichsten Dank sage ich auch Herrn Dr. Bauer für die mühsame spektralanalytische Untersuchung des Y_2O_3 . Ebenso herzlich danke ich den industriellen Unternehmungen, die durch Schenkung, Verbilligung oder leihweise Überlassung die Untersuchung ermöglichten.

Literatur

- 1) B. Wooten, Phys. Rev. **13**. S. 71. 1919.
- 2) E. A. Owen, Proc. Roy. Soc. A. **94**. S. 339. 1918.
- 3) E. Unnewehr, Phys. Rev. **22**. S. 529. 1923.
- 4) W. Duane u. W. Stenström, Proc. of Nat. Acad. of Sc. **6**. S. 477. 1920.
- 5) W. Duane u. R. A. Patterson, Proc. of Nat. Acad. of Sc. **8**. S. 85. 1922.
- 6) M. Siegbahn u. A. Žáček, Ann. d. Phys. **71**. S. 187. 1923.
- 7) S. Allison u. A. Armstrong, Proc. of Nat. Acad. of Sc. **11**. S. 536. 1925; Phys. Rev. **26**. S. 701, 714. 1925.
- 8) W. Duane u. Kang Fu Hu, Phys. Rev. **14**. S. 369. 1919.
- 9) H. Th. Meyer, Wiss. Veröff. a. d. Siemenskonzern **7**. S. 108. 1929.
- 10) H. Küstner, Ztschr. f. Phys. **70**. S. 468. 1931.
- 11) H. Küstner, Ztschr. f. Phys. **70**. S. 324. 1931.
- 12) H. Küstner, Ztschr. f. Phys. **77**. S. 52. 1932.
- 13) E. Arends, Ann. d. Phys. [5] **22**. S. 281. 1935.
- 14) K. Großkurth, Ann. d. Phys. [5] **20**. S. 197. 1934.
- 15) H. Küstner, Strahlenth. **53**. S. 605. 1935.
- 16) D. Coaster u. J. Veldkamp, Ztschr. f. Phys. **70**. S. 306. 1931; Ztschr. f. Phys. **74**. S. 191. 1932.

Göttingen.

(Eingegangen 21. Dezember 1935)

Zur Dispersion des kristallisierten und glasigen Quarzes

Von J. Engl

Es wird eine zweigliedrige Formel für die Dispersion der Refraktion von kristallinem und glasigem Quarz im Gebiete des sichtbaren und ultravioletten Spektrums angegeben und diskutiert.

§ 1. Einleitung

Im Zusammenhang mit einer ausgedehnteren Untersuchungsreihe über verschiedene kristallphysikalische Eigenschaften des kristallisierten Quarzes entstand das Bedürfnis nach einer Dispersionsformel, die die Molekularpolarisation des Quarzes einwandfrei darzustellen vermag. Es wurde deshalb im Sinne der Herzfeld-Wolfischen Forderung¹⁾ nach einer Dispersionsformel ohne konstantes Glied versucht, eine Formel zu finden, die die Brechungsexponenten des Quarzes für ordentliche und außerordentliche Welle, und von Quarzglas im Bereich von $\lambda = 1850 \text{ \AA}$ bis $\lambda = 5400 \text{ \AA}$ darzustellen vermag. Es gelang, für den eben genannten Wellenlängenbereich eine zweigliedrige Formel von der Form

$$(1) \quad R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{A}{a - x} + \frac{B}{b - x}$$

$$x = \frac{c^2}{\lambda^2} \quad (c = \text{Lichtgeschwindigkeit})$$

zu finden, welche die in der Literatur vorhandenen Meßergebnisse mit wünschenswerter Genauigkeit wiedergibt.

Auf eine Erweiterung der Formel für den Bereich der nahen und fernen Ultrarotfrequenzen wurde zunächst nicht eingegangen; in einer späteren Arbeit werden wir darauf zurückkommen.

Die Beschaffung des Zahlenmaterials für die Brechungsexponenten aus der Literatur war dadurch erleichtert, daß über die verschiedenen physikalischen Eigenschaften des Quarzes eine Veröffentlichung von R. B. Sosman²⁾ vorliegt, in der alle vorliegenden Meßergebnisse kritisch gesichtet und ausgeglichen sind. So konnten die auf S. 591 a. a. O. angegebenen wahrscheinlichsten Werte von n_o , n_e und n_g

1) Geiger-Scheel, Handb. d. Phys. 20. S. 513.

2) R. B. Sosman, The properties of silica, New York 1927.

Tabelle 1
Quarz, ordentliche Refraktion

λ (ÅE) in Luft	n Vakuum	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = R_{\text{gem.}}$	R_a	R_b	$R_{\text{ber.}}$	Δ
1854,7	1,67635	0,37632	0,35154	0,02479	0,37633	- 1
1935,8	,66054	,36940	,34656	2278	,36934	+ 6
2000,6	,64981	,36466	,34308	2153	,36461	+ 5
2025,5	,64610	,36301	,34185	2111	,36296	+ 5
2044,5	,64341	,36181	,34095	2082	,36177	+ 4
2110,7	,63484	,35797	,33803	1990	,35793	+ 4
2144,4	,63090	,35620	,33667	1950	,35617	+ 3
2194,6	,62548	,35375	,33476	1895	,35371	+ 4
2265,0	,61868	,35067	,33234	1829	,35063	+ 4
2312,9	,61451	,34877	,33083	1790	,34873	+ 4
2428,0	,60574	,34475	,32761	1711	,34472	+ 3
2503,3	,60080	,34247	,32577	1668	,34245	+ 2
2573,0	,59670	,34058	,32423	1633	,34056	+ 2
2631,6	,59357	,33913	,32303	1607	,33910	+ 3
2748,7	,58799	,33653	,32089	1562	,33651	+ 2
2913,6	,58144	,33347	,31834	1510	,33344	+ 4
3034,1	,57742	,33159	,31675	1480	,33155	+ 4
3122,8	,57479	,33035	,31571	1460	,33031	+ 4
3252,5	,57136	,32873	,31434	1435	,32869	+ 4
3403,7	,56792	,32712	,31295	1410	,32705	+ 7
3586,8	,56436	,32542	,31152	1385	,32537	+ 5
3968,5	,55857	,32267	,30917	1345	,32262	+ 5
4046,6	,55760	,32221	,30877	1339	,32216	+ 5
4101,7	,55694	,32189	,30850	1334	,32184	+ 5
4340,5	,55440	,32068	,30747	1318	,32065	+ 3
4358,3	,55423	,32059	,30740	1316	,32056	+ 3
4678,2	,55146	,31927	,30627	1299	,31926	+ 1
4799,9	,55055	,31883	,30591	1293	,31884	+ 1
4861,3	,55011	,31863	,30573	1290	,31863	0
5085,8	,54866	,31796	,30514	1281	,31795	+ 1
5183,6	,54808	,31765	,30491	1278	,31769	- 4
5338,5	,54723	,31724	,30457	1272	,31729	- 5
5460,7	,54660	,31694	,30432	1269	,31701	- 7
5790,7	,54510	,31621	,30374	1260	,31634	-13
5875,6	,54475	,31604	,30360	1258	,31618	-14
5892,9	,54468	,31601	,30358	1257	,31615	-14
6157,5	,54366	,31552	,30319	1252	,31571	-19
6278,2	,54325	,31532	,30304	1249	,31553	-21
6438,5	,54272	,31507	,30284	1246	,31530	-23
6562,8	,54233	,31488	,30270	1244	,31514	-26
6678,2	,54197	,31470	,30257	1242	,31499	-29

(für Quarzglas) direkt Verwendung finden¹⁾. Diese Werte stützen sich auf die Messungen von Martens²⁾, Trommsdorff³⁾ und Gifford⁴⁾.

1) Der 11. Wert in der Kolonne für Quarzglas 1,48594 muß 1,48694 heißen.

2) F. F. Martens, Ann. d. Phys. [4] 6. S. 603. 1901.

3) H. Trommsdorff, Dissertation, Jena 1901.

4) J. W. Gifford und W. A. Shenstone, Proc. Roy. Soc., London 73. S. 201. 1904.

Tabelle 2
Quarz, außerordentliche Refraktion

λ (ÅE) in Luft	n Vakuum	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = R_{\text{gem.}}$	R_a	R_b	$R_{\text{ber.}}$	Δ
1854,7	1,69055	0,38246	0,35734	0,02510	0,38244	+ 2
1935,8	,67399	,37529	,35219	2304	,37523	+ 6
2000,6	,66282	,37041	,34859	2176	,37035	+ 6
2025,5	,65895	,36870	,34733	2134	,36867	+ 3
2044,5	,65615	,36747	,34640	2103	,36743	+ 5
2110,7	,64723	,36356	,34339	2010	,36349	+ 7
2144,4	,64313	,36169	,34198	1968	,36166	+ 3
2194,6	,63749	,35916	,34001	1913	,35914	+ 2
2265,0	,63042	,35598	,33751	1846	,35597	+ 1
2312,9	,62609	,35403	,33596	1806	,35402	+ 1
2428,0	,61699	,34990	,33264	1725	,34989	+ 1
2503,3	,61187	,34756	,33075	1682	,34757	- 1
2573,0	,60762	,34561	,32915	1646	,34561	0
2631,6	,60437	,34412	,32792	1620	,34412	0
2748,7	,59860	,34146	,32571	1574	,34145	+ 1
2913,6	,59182	,33832	,32308	1522	,33830	+ 2
3034,1	,58766	,33638	,32145	1491	,33636	+ 2
3122,8	,58495	,33512	,32037	1471	,33508	+ 4
3252,5	,58140	,33346	,31897	1445	,33342	+ 4
3403,7	,57784	,33179	,31754	1420	,33174	+ 5
3586,8	,57415	,33005	,31606	1394	,33000	+ 5
3968,5	,56816	,32722	,31363	1354	,32717	+ 5
4046,6	,56715	,32674	,31323	1348	,32671	+ 3
4101,7	,56647	,32642	,31295	1343	,32638	+ 4
4340,5	,56385	,32518	,31189	1326	,32515	+ 3
4358,3	,56367	,32509	,31182	1325	,32507	+ 2
4678,2	,56080	,32373	,31066	1307	,32373	0
4799,9	,55986	,32328	,31029	1301	,32330	- 2
4861,3	,55941	,32307	,31010	1298	,32308	- 1
5085,8	,55791	,32235	,30950	1289	,32239	- 4
5183,6	,55731	,32207	,30926	1286	,32212	- 5
5338,5	,55643	,32165	,30892	1280	,32172	- 7
5460,7	,55578	,32134	,30866	1277	,32143	- 9
5790,7	,55422	,32059	,30806	1268	,32074	-15
5875,6	,55386	,32042	,30792	1266	,32058	-16
5892,9	,55379	,32038	,30789	1265	,32054	-16
6278,2	,55231	,31968	,30733	1257	,31990	-22
6438,5	,55176	,31941	,30713	1254	,31967	-26
6562,8	,55136	,31922	,30698	1252	,31950	-28
6678,2	,55099	,31904	,30685	1250	,31935	-31

§ 2. Ergebnisse

Man erhielt für die drei Reihen von Brechungsexponenten n_{ω} , n_s , n_g je eine zweigliedrige Formel, die mit maximalen Abweichungen von ± 7 Einheiten der 5. Dezimalen (bei Quarzglas ± 20 Einheiten) in den Refraktionswerten die experimentellen Werte zu berechnen gestattet. Erhalten wurden die 4 Konstanten jeder Formel durch eine Ausgleichsrechnung mit kleinsten Quadraten, die mehrmals wiederholt werden mußte, bis der gewünschte Grad von Annäherung

Tabelle 3

Quarzglas

λ (ÅE) in Luft	n Vakuum	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = R_{\text{gem.}}$	R_a	R_b	$R_{\text{ber.}}$	Δ
1885,3	1,57489	0,33040	0,29792	0,03250	0,33042	- 2
1936,4	,56050	,32359	,29366	2992	,32358	+ 1
2026,2	,54777	,31750	,28964	2776	,31740	+10
2145,1	,53434	,31101	,28521	2567	,31088	+13
2195,3	,52955	,30868	,28358	2497	,30855	+13
2265,7	,52355	,30575	,28151	2411	,30566	+ 9
2313,6	,51988	,30395	,28023	2361	,30384	+11
2504,1	,50790	,29804	,27590	2202	,29792	+12
2573,8	,50424	,29623	,27459	2156	,29615	+ 8
2749,5	,49661	,29242	,27173	2064	,29237	+ 5
3035,0	,48737	,28779	,26820	1956	,28776	+ 3
3404,7	,47909	,28362	,26496	1865	,28362	0
3969,6	,47102	,27952	,26173	1781	,27954	- 2
4047,7	,47009	,27905	,26139	1772	,27911	- 6
4341,7	,46731	,27763	,26028	1745	,27773	-10
4359,5	,46716	,27755	,26022	1743	,27765	-10
4679,5	,46476	,27633	,25926	1720	,27646	-13
4800,4	,46396	,27592	,25895	1712	,27607	-15
4862,7	,46359	,27573	,25879	1709	,27588	-15
5087,2	,46232	,27508	,25830	1697	,27527	-19
5340,0	,46107	,27444	,25781	1685	,27466	-22
5462,2	,46053	,27416	,25760	1681	,27441	-25
5894,5	,45885	,27330	,25696	1666	,27362	-32
6440,3	,45714	,27242	,25633	1651	,27284	-42
6564,0	,45680	,27225	,25621	1649	,27270	-45

an die Konstantenwerte erreicht war, der durch ein Minimum der Fehlerquadratsumme charakterisiert ist. Infolge der speziellen Eigentart der Dispersionsformel (es sind gerade die Differenzen höherer Ordnung von ausschlaggebender Bedeutung) ist diese Arbeit sehr zeitraubend und mühevoll.

In den Tabellen 1, 2 und 3 ist für die ordentliche und außerordentliche Refraktion des kristallisierten Quarzes und für die Refraktion des Quarzglas es das Ergebnis der Rechnung dargestellt. Die erste Kolonne gibt die Wellenlängen (in Luft) in Angströmeinheiten, die zweite die auf den luftleeren Raum bezogenen gemessenen Brechungsexponenten, die dritte die gemessene daraus berechnete Refraktion $R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$, die vierte und fünfte die aus der Formel berechneten Teilrefraktionswerte R_a und R_b , also das erste und zweite Formelglied getrennt, die sechste Kolonne die berechnete Refraktion, die mit der dritten Kolonne zu vergleichen ist. In der siebenten Kolonne sind die Differenzen $\Delta = R_{\text{ber.}} - R_{\text{gem.}}$ ausgerechnet in Einheiten der letzten Dezimale.

Zum Ergebnis ist folgendes zu bemerken. Die Ausgleichsrechnung zeigt, daß es genügt, gleiche A -, B -Werte in der Formel für ω - und ε -Brechung anzunehmen, um die Fehlerquadratsumme in beiden Fällen zu einem Minimum zu machen. Bei einem Ansatz von gleichen a -, b -Werten für beide Fälle der Brechung ist das nicht zu erreichen. Die R -Werte für Quarzglas scheinen weniger genau gemessen worden zu sein, denn die Differenzen Δ sind hier größer und unregelmäßiger. Von $\lambda \sim 5000$ ÅE ab macht sich der Einfluß der ultraroten Eigenfrequenzen bereits erheblicher bemerkbar, die Δ nehmen von da ab monoton zu und die zweigliedrige Formel mit nur ultravioletten Eigenfrequenzen ist nicht mehr genügend.

Die Rechnung ergab für die Konstanten der Formel folgende Werte:

Tabelle 4

	$A \cdot 10^{-30}$	$B \cdot 10^{-30}$	$a \cdot 10^{-30}$	$b \cdot 10^{-30}$
Quarzkristall (ω) . . .	5,234	0,0600	17,500	5,031
„ (ε) . . .	5,234	0,0600	17,259	6,002
Quarzglas	4,3962	0,0804	17,367	5,084
	$\pm 0,001$	$\pm 0,004$	$\pm 0,03$	$\pm 0,07$

Die angegebenen mittleren Fehler sind die aus der Ausgleichsrechnung bestimmten. Aus diesen Werten für die Formelparameter ergeben sich für die Frequenzen ν und die Wellenlängen λ der Resonanzstellen in der Dispersionsformel die entsprechenden Übergangswahrscheinlichkeiten p :

Tabelle 5

	$\nu_1 \cdot 10^{-15}$	$\lambda_1 \cdot 10^8$	p_1	$\nu_2 \cdot 10^{-15}$	$\lambda_2 \cdot 10^8$	p_2
Quarzkristall (ω)	4,183	716,6	7,32	2,243	1336,5	0,0839
„ (ε)	4,154	721,6	7,32	2,236	1340,5	0,0839
Quarzglas . . .	4,167	719,4	7,40	2,255	1329,6	0,135

Aus den aufs Mol berechneten Zählerwerten C_i der Dispersionsformelglieder (Dichte des Quarzkristalls $\rho = 2,649$, des Quarzglases $\rho = 2,203$) berechnet man dann die dem Glied zugeordnete Übergangswahrscheinlichkeit mit der Formel:

$$p_i = C_i \frac{3\pi m}{c_2} \frac{1}{N}$$

und erhält die Werte in Tab. 5.

§ 3. Diskussion der Ergebnisse

Ich bringe zunächst zum Vergleich die Ergebnisse, die O. Fuchs¹⁾ aus der Dispersion von CO₂ erhielt. Zur Darstellung der Dispersion im ultravioletten bis ultraroten Gebiet benötigte Fuchs eine viergliedrige Formel, von der zwei Glieder für unser λ -Gebiet in Frage kommen. Die entsprechenden Wellenlängen und Übergangswahrscheinlichkeiten der Resonanzstellen sind in Tab. 6 angegeben:

Tabelle 6

	$\lambda_1 \cdot 10^8$	p_1	λ_2	p_2
CO ₂	720,4	6,72	1480,0	0,0753
O ₂	544,4	5,93	1468,6	0,202

O. Fuchs deutet λ_1 als den Schwerpunkt des Kontinuums hinter der Ionisierungsgrenzwellenlänge und λ_2 als Schwerpunkt der Molekülanregung. Er nimmt den von S. Mackey²⁾ gemessenen Wert 14,0 Volt entsprechend 866 ÅE des Ionisationspotentials und deutet die Differenz von 146 ÅE als Lage des Schwerpunktes des Kontinuums gegen die Seriengrenze. Die Molekülanregung legt O. Fuchs entsprechend Absorptionsbanden, die Th. Lyman früher gefunden, in die Gegend von 1300—1600 ÅE mit dem plausiblen Schwerpunkt 1480 ÅE. In Tab. 6 sind die entsprechenden Parameter einer zweigliedrigen Dispersionsformel für O₂ angegeben, die einer Arbeit von S. A. Korff und G. Breit³⁾ entnommen ist und von R. Ladenburg und G. Wolfsohn⁴⁾ stammt. Das Ionisationspotential bei O₂ (O₂ → O₂⁺) ist von Mulliken und Stevens mit 12,2 Volt angegeben und entspricht $\lambda = 1010$ ÅE. Die Differenz von 1010 — 544 = 466 ÅE erscheint etwas groß, um sie analog O. Fuchs als Abstand des Kontinuumschwerpunkts von der Absorptionskante zu deuten. Ladenburg und Wolfsohn benützen zur Darstellung der Dispersion noch eine Ergänzung der zweigliedrigen Formel durch ein drittes Glied mit $\lambda' = 1898,6$ ÅE $p' = 4,04 \cdot 10^{-5}$ (ganz kleine systematische Abweichungen im ultravioletten Gebiet können so noch beseitigt werden). Wie schon dem sehr kleinen p' -Wert zu entnehmen ist, ist der Beitrag dieses Gliedes äußerst klein. Laden-

1) O. Fuchs, Ztschr. f. Phys. 46. S. 519. 1927.

2) S. Mackey, Phys. Rev. 24. S. 319. 1924.

3) S. A. Korff u. G. Breit, Rev. mod. phys. 4. S. 492. 1932. Die Angaben sind durch Druckfehler entstellt, die Resonanzwellenlängen liegen bei den angegebenen 10fach kleineren Werten.

4) R. Ladenburg u. G. Wolfsohn, Ztschr. f. Phys. 79. S. 42. 1932.

burg und Wolfsohn ordnen dem λ' -Wert die Absorptionsbanden mit der Bandkante bei 1903 ÅE zu. In einer weiteren Arbeit haben R. Ladenburg, C. C. van Voorhis und I. C. Boyce¹⁾ die Absorption von O_2 im Bereich von 1800—300 ÅE experimentell untersucht und die aus der Dispersionsformel gewonnenen Resonanzstellen bestätigt. Zwischen den Resonanzstellen tritt eine Absorptionslücke von 1300—1100 ÅE auf. Ladenburg und Mitarbeiter finden experimentell bei Sauerstoff das Absorptionsmaximum $\lambda' = 1451$ ÅE. Betrachtet man die in der Literatur²⁾ angegebenen kritischen Spannungen des Sauerstoffmoleküls, so bekommt man den Eindruck, daß die „Resonanz“-Wellenlängen der Dispersionsformel ebenso wie der experimentellen Absorptionskurve nicht einfach mit Anregung (*) und Ionisation (+) des Moleküls identifiziert werden können. Für das Gebiet um λ_2 können bei Sauerstoff eine Rolle spielen die Spannungen 6,09 Volt [2030 ÅE, $O_2 \rightarrow O_2^*$], 6,9 Volt [1790 ÅE, $O_2^+ \rightarrow O + O^+$], 9,11 Volt und 9,47 Volt [1358 und 1305 ÅE, $O \rightarrow O^*$], und die Dissoziationsspannung 5,09 Volt [2430 ÅE, $O_2 \rightarrow O + O$]. Für λ_1 sind ebenso mehrere Prozesse möglich wie 12,5 Volt [988 ÅE, $O_2 \rightarrow O_2^+$], 13,5 Volt [911 ÅE, $O \rightarrow O^+$], 16,1 Volt [767 ÅE, $O_2 \rightarrow O_2^{+*}$], 18,46 Volt [663 ÅE, $O_2 \rightarrow O + O^+$]. Man wird deswegen geneigt sein, die aus einer Dispersionsformel sich ergebenden Resonanzwellenlängen als Wirkung verschiedener Prozesse anzusehen, die vorläufig nicht eindeutig festgelegt werden können. Es erscheint ohne eine experimentelle Untersuchung der Absorption von SiO_2 im nahen und fernen ultravioletten Gebiet nicht möglich, die aus unserer Dispersionsformel folgenden Wellenlängenwerte zu deuten als bestimmte Anregungen oder Spaltungen von SiO_2 -Molekülen. Eine derartige Untersuchung wäre interessant, da man geneigt sein wird, das SiO_2 -Gitter als Atomgitter aufzufassen im Gegensatz zu den Ionengittern des NaCl und KCl, deren Dispersion von K. F. Herzfeld und K. L. Wolf³⁾ berechnet wurde.

Die Variationen der Wellenlängenwerte mit der Orientierung des \mathcal{E} -Vektors der Lichtwelle und die Unterschiede zwischen Kristall und Glas sind für λ_2 gerade an der Grenze der Meßgenauigkeit, für λ_1 jedoch gesichert. Innerhalb der Meßgenauigkeit ergeben sich die Wahrscheinlichkeiten der Anregung der beiden Resonanzvorgänge p_1 und p_2 als unabhängig von der Orientierung des elektrischen Feldvektors \mathcal{E} der Lichtwelle zum Kristallgitter. Die An-

1) R. Ladenburg, C. C. van Voorhis u. I. C. Boyce, Phys. Rev. 40. S. 1018, 1932; 43. S. 315, 1933.

2) Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, 2. Erg.-Bd. S. 571.

3) K. F. Herzfeld u. K. L. Wolf, Ann. d. Phys. (4) 78. S. 35. 1925.

regungswahrscheinlichkeit p_1 für Quarzglas unterscheidet sich etwas von p_1 für Quarzkristall; die Differenz ist erheblich größer, als die Meßgenauigkeit bedingen würde. Für das Verhältnis der Anregungswahrscheinlichkeiten p_1/p_2 erhält man folgende Werte:

$$\begin{array}{ll} \text{SiO}_2 \text{ (Kristall)} & \frac{p_1}{p_2} = 87, \\ \text{SiO}_2 \text{ (Glas)} & \dots = 55, \\ \text{CO}_2 & \dots = 89, \\ \text{O}_2 & \dots = 29,4. \end{array}$$

Das Verhältnis der Stärke der Absorption an beiden Resonanzstellen ist also für das SiO_2 - und CO_2 -Molekül fast das gleiche, obwohl es sich einerseits um einen kristallisierten festen Körper, andererseits um ein Gas handelt. Deshalb ist es bemerkenswert, daß der Übergang von der regelmäßigen Anordnung beim Quarzkristall zur sicher mehr ungeordneten beim Quarzglas eine erhebliche relative Änderung der Absorption an den beiden Stellen mit sich bringt. Diese Verschiedenheit der Absorption an der Resonanzstelle $\lambda \sim 1335 \text{ \AA}$ ist experimentell bekannt. Nach A. Pflüger¹⁾ [vgl. auch L. P. Granath²⁾] absorbiert 1 cm Quarzkristall bei 1860 \AA 33% und scheint bei etwa 1500 \AA schon fast völlig undurchlässig. Quarzglas fand Pflüger viel undurchlässiger als Kristallquarz. Auch K. Tsukamoto³⁾ findet die Absorption von Quarzglas größer als die von kristallinem Quarz in diesem Wellenlängenbereich. Aus seinen Angaben läßt sich berechnen, daß bei 1860 \AA 1 cm Quarzglas nur noch 16% der Strahlung durchläßt. Die Größe der Absorptionskoeffizienten an dieser Stelle (und damit von p_2) scheint sehr stark von der Konstitution des Quarzglases abzuhängen, also wahrscheinlich davon, wie groß die einzelnen homogenen Kristallbereiche sind, die, verschieden orientiert, vermutlich den Aufbau des Quarzglases ergeben. W. M. Powell⁴⁾ weist darauf hin, daß Quarzglasplatten, die im Sichtbaren völlig gleichmäßig klar erscheinen, im Ultravioletten im Wellenlängenbereich von $1630\text{--}1460 \text{ \AA}$ sehr stark schlieren, also Inhomogenitäten aufweisen. (Das Gleiche gilt von Quarzkristallplatten, bei denen dann gewachsene Unregelmäßigkeiten des Gitters, die sonst ganz unsichtbar sind, auf diese Weise zum Vorschein kommen.) In Analogie zu den Resultaten von Ladenburg, Voorhis und Boyce bei O_2 wird man erwarten können, daß die Absorption von SiO_2 sowohl bei

1) A. Pflüger, *Phys. Ztschr.* **5**. S. 215. 1904.

2) L. P. Granath, *Phys. Rev.* **34**. S. 1045. 1929.

3) K. Tsukamoto, *C. R.* **185**. S. 55. 1927.

4) W. M. Powell, *Phys. Rev.* **46**. S. 43. 1934.

1335 wie bei 720 ÅE eine metallische ist. Es würde von Interesse sein, die Ergebnisse der Dispersionsformel in ähnlicher Weise, wie es Ladenburg und Mitarbeiter bei O_2 machten, bei SiO_2 experimentell nachzuprüfen. Ladenburg und Mitarbeiter haben die Absorptionskoeffizienten α von O_2 an den Stellen λ_1 und λ_2 von praktisch gleicher Größenordnung gefunden, die Verschiedenheit der p -Werte erklärt sich durch eine verschiedene Breite der jeweiligen Absorptionsgebiete, da ja p das Mittel des Absorptionskoeffizienten α über den in Frage kommenden Spektralbereich darstellt. Die Tatsache, daß experimentell, wie oben bemerkt, bereits eine verschiedene Breite beim λ_2 -Gebiet von SiO_2 gefunden wurde, läßt erwarten, daß die Verhältnisse nicht sehr von denen bei O_2 verschieden sein werden. Ob auch beim Quarz eine Lücke, also Durchlässigkeit im Gebiet zwischen λ_1 und λ_2 vorhanden sein wird, wie bei O_2 , ist schwer vorauszusagen; das große Verhältnis p_1/p_2 von 87 läßt einen schmalen λ_2 -Bereich erwarten, λ_1 ist dagegen bei Quarz mit 720 ÅE erheblich langwelliger als bei Sauerstoff mit 544 ÅE.

Berlin-Charlottenburg, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

(Eingegangen 15. Dezember 1935)

Zum elektrischen Verhalten von Cupritkristallen

Von Peter Brauer

(Mit 15 Figuren)

1. Bei dem Unternehmen, elektrische Leitfähigkeit und Hall-effekt an natürlichen Cupriteinkristallen zu messen, trat die Aufgabe auf, einen die Genauigkeit der Hallstrommessung stark beeinträchtigenden Störspiegel zu beseitigen bzw. zu vermindern¹⁾. Um saubere Versuchsbedingungen zu erhalten, wurden die Messungen im Hochvakuum ausgeführt. Dabei ergab sich, daß sowohl die Leitfähigkeit als auch Hallkonstante sich mit dem Druck der umgebenden Luft ändern. Die Änderung der Leitfähigkeit im erwähnten Sinne ist schon von O. v. Auwers²⁾ angegeben worden. Wählte man die graphische Darstellung so, daß man den Druck als Parameter auffaßte und eliminierte, d. h. also in einem rechtwinkligen Koordinatensystem etwa die Hallkonstante bzw. die ihr bei konstantem Magnetfeld und primärem elektrischen Feld proportionale Hallspannung über der reziproken Leit-

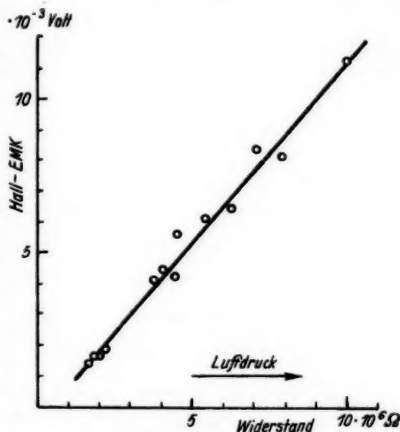


Fig. 1. Änderung von Widerstand und Hallkonstante an einem Cupritkristall aus Boléo (Calif.).

Primärstrom: $3,2 \cdot 10^{-6}$ Amp.; Magnetfeld: 5300 Gauss; Temperatur: $30,0^{\circ}$ C

1) Dieser Störspiegel war unabhängig von der Stärke des Hallstromes und des Magnetfeldes, er wuchs jedoch mit dem Primärstrom und der Temperatur. Es ist wahrscheinlich, daß er mit dem von B. Schönwald bei anderer Gelegenheit beobachteten (Ann. d. Phys. [5] 15. S. 404. 1932) in Zusammenhang steht.

2) O. v. Auwers, Naturwissensch. 19. S. 133. 1931.

fähigkeit auftrag, so ergab sich eine Abhängigkeit, wie sie Fig. 1 zeigt¹⁾. (Über eine Deutung der Fig. 1 vgl. Abschn. 3.)

Im nachfolgenden wird über Versuche berichtet, die den Zweck haben sollten, Näheres über dieses merkwürdige Verhalten der Cupritkristalle zu erfahren. Die nächstliegenden Fragen sind: Unter welchen Bedingungen tritt der Effekt auf (Abschn. 2), welcher Art ist die Leitfähigkeit (Abschn. 3) und wo sind die Veränderungen

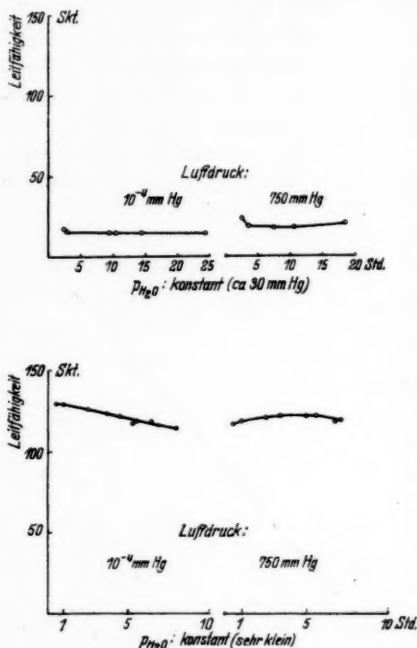


Fig. 2. Leitfähigkeit bei geändertem Gesamtdruck der Luft, aber konstant gehaltenem Teildruck des Wasserdampfes

weil ja die ganze Meßmethodik davon abhängen mußte.

2. Es ist notwendig zu wissen, ob es sich um eine mechanische Wirkung der gesamten umgebenden Gasatmosphäre handelt oder um die spezifische Wirkung irgendeines bestimmten Teilgases der Luft. Die zweite Möglichkeit erscheint wahrscheinlicher, zumal es seit den

lokalisiert, deren vorläufig bekannte Anzeichen die Änderung der Leitfähigkeit und Hallkonstanten sind (Abschn. 4). In Abschn. 5 wird noch über einige Versuche zu verschiedenen, mit den in Abschnitt 2 bis 4 behandelten nur in mittelbarem Zusammenhang stehenden Fragen berichtet. Bei der Darstellung wurden die sachlich zusammengehörigen Versuche zusammengefaßt; die Reihenfolge ist also in den Einzelheiten keine chronologische. Beispielsweise waren die in Abschn. 5 mitgeteilten Versuche, welche zur Beantwortung der Frage, ob es sich bei der Änderung der Leitfähigkeit um die Einstellung eines Gleichgewichtes handelt oder nicht, notwendig mit die zeitlich ersten Versuche überhaupt,

1) Über die verwendete Apparatur vgl. Abschn. 3; über die Technik der Messung vgl. W. Vogt, *Ann. d. Phys.* [5] 7. S. 194. 1930.

Arbeiten von F. Waibel¹⁾ und O. v. Auwers²⁾ bekannt ist, daß Gase auf die Leitfähigkeit einen Einfluß haben. Versuche, bei denen immer nur der Druck eines Teilgases der Luft geändert wurde, ergaben, daß offenbar nur der in der Luft enthaltene Wasserdampf für den Effekt verantwortlich zu machen ist. Fig. 2 zeigt, was sich ergibt, wenn man den Wasserdampfdruck einmal konstant läßt und den Druck der übrigen Luft ändert, und Fig. 3 das Resultat bei konstantem Luftdruck, aber geändertem Wasserdampfdruck.

Man ersieht daraus, daß bei konstant gehaltenem Druck des Wasserdampfes trotz der langen Beobachtungszeiten nur verhältnismäßig kleine Änderungen der Leitfähigkeit zu bemerken sind (Fig. 2), daß hingegen bei konstantem Luftdruck, aber geändertem Wasserdampfdruck die Leitfähigkeit sich um große Beträge ändert (Fig. 3).

Der gewünschte Luftdruck konnte in der Zelle, in der sich der Kristall befand, durch Auspumpen mit einer Hochvakuumanlage hergestellt werden. Die Herstellung des gewünschten Wasserdampfdruckes hingegen war unabhängig davon dadurch möglich, daß sich das Gasvolumen in der Zelle z. B. mit einer Schwefelsäure bestimmter

Konzentration ins Gleichgewicht setzen konnte. Zur Erhaltung der gleichbleibenden Temperatur von $30,0^{\circ}\text{C}$ befand sich die Zelle in einem Thermostaten. Die an den Kristall gelegte Spannung war konstant und betrug 20,2 Volt (entsprechend einer Feldstärke von

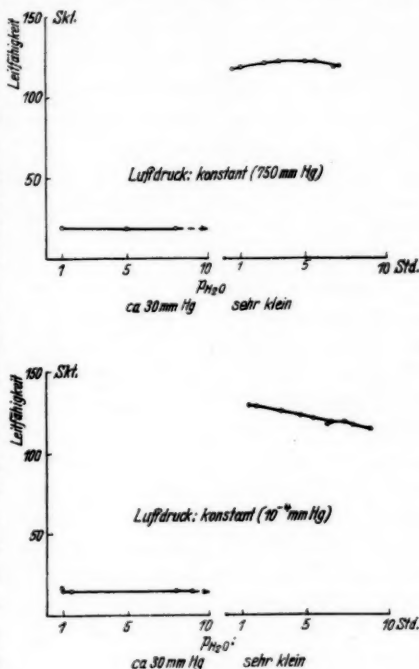


Fig. 3. Leitfähigkeit bei konstantem Gesamtdruck der Luft, aber geändertem Wasserdampfdruck

1) F. Waibel, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konz. 9. S. 294. 1930.

2) O. v. Auwers, Naturwissensch. 19. S. 133. 1931.

33 Volt/cm); die relative Leitfähigkeit wurde durch die Ausschläge eines empfindlichen Galvanometers (1 Skt. = $1,8 \cdot 10^{-7}$ Amp.) direkt bestimmt.

Als Trockenmittel wurden hier und bei den folgenden Versuchen außer Schwefelsäure verschiedener Konzentration Phosphorpentoxyd, metallisches Natrium, Ätzkali und flüssige Luft, d. h. sehr starke Abkühlung, verwendet. Ein qualitativer Unterschied in der Wirkungsweise war nicht festzustellen; eine Abhängigkeit des Effektes vom Trockenmittel ist daher sehr unwahrscheinlich. Qualitative Unterschiede sind natürlich vorhanden entsprechend dem verschiedenen Dampfdruck des Wassers über den verschiedenen Trockenmitteln.

Es sei hier noch einmal besonders auf das Vorzeichen des Effektes hingewiesen. Irgendein schlecht leitender Stoff, von trockener in feuchte Luft gebracht, leitet im allgemeinen besser, weil sich eine elektrolytisch leitende Oberflächenhaut bildet. Unsere Kristalle zeigen aber das umgekehrte Verhalten, was auf so einfache Weise nicht zu erklären ist¹⁾.

Nachdem also der Einfluß des Wassers²⁾ sichergestellt war, wurde daran gegangen, nachzusehen, wie sich der Leitwert im einzelnen in Abhängigkeit vom Dampfdruck des Wassers ändert. Die Versuche wurden bei Atmosphärendruck ausgeführt. Da hierbei die Diffusionsgeschwindigkeit in der Luft relativ gering ist, wurde dazu übergegangen, Luft bestimmter Feuchtigkeit an dem Kristall vorbei strömen zu lassen. Eine Wasserstrahlpumpe mit Reduzierventil saugte atmosphärische Luft durch zwei hintereinander geschaltete, schräg gestellte Kugelrohre, die mit Schwefelsäure einer bestimmten Konzentration beschickt waren, durch eine kleine Zelle, welche den zu untersuchenden Kristall, zwischen zwei Elektroden eingeklemmt, enthielt. Die Apparatur befand sich wieder im Thermostaten bei 30,0° C. Für jede einzelne der acht verschiedenen konzentrierten Schwefelsäuren wurde der bei konstanter Spannung durch den Kristall gehende Strom, der ja ein direktes Maß für die Leitfähigkeit ist, in Abhängigkeit von der Zeit gemessen; und zwar wurde aus versuchstechnischen Gründen jedesmal von der verdünntesten Säure, also dem größten Feuchtigkeitsgrad, ausgegangen. Der Endwert der Leitfähigkeit hatte sich bei den benutzten Strömungsgeschwindigkeiten nach etwa 15 Min. eingestellt. Nur bei den konzentriertesten Säuren,

1) Über Fälle von Widerstandsänderungen im gleichen Sinne vgl. U. Hofmann, A. Frenzel u. E. Csalán, Ann. d. Chem. **510**. S. 30. 1934; S. Bloomenthal, Physics **5**. S. 225. 1935.

2) Ähnlich wie die Vergrößerung des Wasserdampfdruckes wirkt Druckvergrößerung von gut getrocknetem Ammoniakgas.

d. h. der größten Trockenheit bzw. größten Leitfähigkeit dauerte es wesentlich länger, weshalb der Endwert bei diesen Messungen nicht abgewartet wurde; die in Fig. 4 angegebenen Leitwerte bei größter Trockenheit sind also etwas (höchstens um 10 %) zu klein. In der genannten Figur sind die Leitwerte, wie sie an einem Cupritoktaeder aus Boléo (Cal.) gefunden wurden, über dem zugehörigen Dampfdruck des Wassers aufgetragen. Letztere wurde mit Hilfe Regnaultscher¹⁾ und Domkescher²⁾ Messungen aus den Schwefelsäurekonzentrationen berechnet. Das merkwürdige Maximum trat bei allen erreichbaren natürlichen Kristallen auf, wenn es auch nicht immer am gleichen Abszissenwert lag. Eine nach der Pfundschen Methode³⁾ hergestellte, in den Institutsbeständen vorhandene

Platte zeigte es dagegen nicht, sie weist aber eine — wenn auch bedeutend kleinere — gleichsinnige Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Luftfeuchtigkeit auf (Fig. 5).

3. Die Leitfähigkeitsänderung kann nun verursacht sein entweder durch Änderung der Anzahl oder der Be-

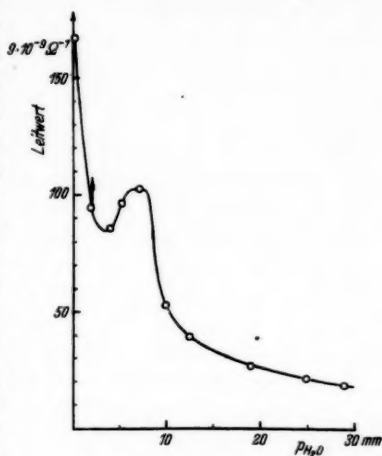


Fig. 4. Leitfähigkeit als Funktion des Wasserdampfdruckes. Kristall aus Boléo (Calif.) Feldstärke: 33 Volt/cm; Temperatur: 30° C

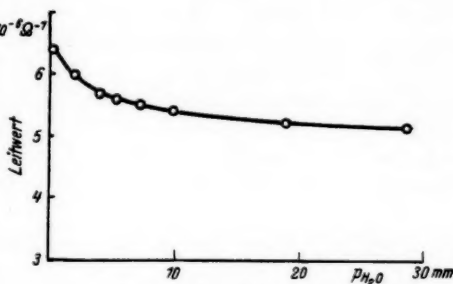


Fig. 5. Leitfähigkeit als Funktion des Wasserdampfdruckes. Künstliche Platte. Feldstärke: 10 Volt/cm; Temperatur: 30° C

1) Zitiert nach Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen, 5. Aufl. Hw. II. S. 1395.

2) Zitiert nach Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen, 5. Aufl. Hw. I. S. 397.

3) A. H. Pfund, Phys. Rev. 7. S. 289. 1916.

weglichkeit der Ladungsträger. (Letzterer Fall wäre z. B. so vorstellbar, daß durch die Einwirkung des Wassers ursprünglich vorhandene freie Leitungselektronen gebunden würden, und eine äqui-

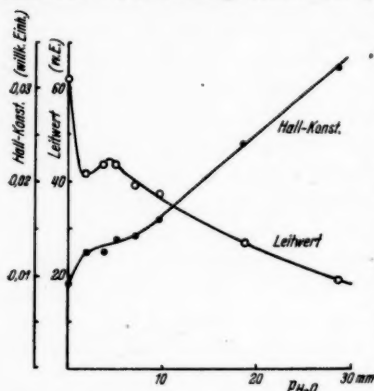


Fig. 6. Leitfähigkeit und Halleffekt in Abhängigkeit vom Dampfdruck des Wassers. Natürlicher Einkristall.

El. Feldstärke: 28 Volt/cm; magn. Feldstärke: 5300 Gauss; Temperatur: 30° C

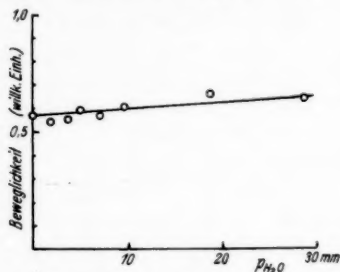


Fig. 7. Beweglichkeit der Ladungsträger

valente Anzahl schwerer bewegliche negative Ionen auftrate.) Zur Entscheidung dieser Frage wurde der Halleffekt gemessen. Bedient man sich der Ausdrucksweise der Elektronengas-theorie der elektrischen Leitung, so fällt bekanntlich aus dem Produkt von Hallkonstante und Leitfähigkeit die Elektronen-konzentration heraus, da die Leitfähigkeit dieser proportional, die Hallkonstante ihr aber umgekehrt proportional ist. Dagegen hat das Produkt die Dimension Geschwindigkeit/Feldstärke, und ist ein Maß für die Beweglichkeit der Elektronen¹⁾ bzw. positiven Löcher²⁾.

Der Halleffekt wurde nun gleichzeitig mit dem Leitwert gemessen, aber mit dem Unterschied gegen früher (Abschn. 1), daß nicht bei verschiedenen Gesamtdrucken, sondern in einem Strom von verschieden getrockneter Luft gemessen wurde. Die Stärke des Magnetfeldes betrug 5300 Gauss. An

1) Vgl. hierzu z. B. W. Vogt, a. a. O. S. 187.

2) W. Heisenberg (Ann. d. Phys. [5] 10. S. 888. 1931) hat gezeigt, daß man mit positiven Löchern, d. h. einigen Fehlstellen in einer mit vielen negativen Elektronen besetzten Schale arbeiten kann wie mit Elektronen positiver Ladung und positiver Masse, wobei letzteres zwar anschaulich nicht verständlich ist, jedoch vom Experiment (Vorzeichen des Halleffektes) gefordert wird. Obige Betrachtung gilt also auch für (reine) Fehlstellenleitung. Letztere ist durch die Untersuchung von H. Dünwald u. C. Wagner [Ztschr. f. Phys. Chem. (B) 22. S. 212. 1933] und die Halleffektmessungen von O. Fritsch (Ann. d. Phys. [5] 22. S. 399. 1935) wahrscheinlich gemacht worden. (Vgl. hierzu z. B. die Zusammenfassung von B. Gudden u. W. Schottky, Phys. Ztschr. 36. S. 717. 1935.)

den Kristall wurden primär 20,2 Volt angelegt (entsprechend einer Feldstärke von etwa 28 Volt/cm). Die Temperatur betrug wieder 30,0° C. Die Messungen des Hallstromes waren sehr schwierig wegen des — im Gegensatz zum künstlichen Material — ungemein großen Störspiegels. Die Unsicherheit der einzelnen Meßwerte ist beträchtlich (etwa 10%), obgleich es sich um Mittelwerte aus etwa 15 Einzelbeobachtungen handelt. Fig. 6 zeigt das Resultat einer derartigen Messung. Trotz des scheinbar unregelmäßigen Verlaufes der Leitfähigkeits- und der Halleffektskurve ergibt sich aber, daß das Produkt aus beiden durch eine Gerade ziemlich gut wiedergegeben wird (Fig. 7). Daß die Gerade der X-Achse beinahe parallel läuft, bedeutet, daß die Beweglichkeit der Ladungsträger beinahe konstant bleibt, daß also die Leitwert- bzw. Halleffektsänderung durch eine Änderung der Anzahl der Ladungsträger zu erklären ist. Bekanntlich ist in zahlreichen Arbeiten bewiesen worden, daß die Ladungsträger im Kupferoxydul — wenigstens in dem hier vorkommenden Temperaturgebiet — Elektronen oder richtiger *keine Ionen* sind¹⁾, so daß es sich also bei dem Effekt um eine Änderung der Elektronen- bzw. Fehlstellenkonzentration handelt. Das Vorzeichen des Halleffektes war entgegen den älteren Beobachtungen²⁾ „anomal“ positiv übereinstimmend mit den neueren Feststellungen³⁾.

Fig. 8 zeigt die Verhältnisse an einer vielkristallinen Platte von künstlichem Kupferoxydul (Abmessungen: Länge: 0,80; Breite: 0,92; Dicke: 0,055 cm). Es wurden allerdings nur zwei extreme Punkte aufgenommen, die jedoch das Vorliegen ähnlicher Verhältnisse wie bei dem natürlichen Kristall erkennen lassen. Aus einem anderen Grunde sind gerade diese Messungen von Wichtigkeit, zeigen sie doch besonders deutlich, daß es sich bei den künstlichen Kristallen um den gleichen Effekt handelt wie bei den natürlichen⁴⁾,

1) Vgl. Fußnote 2) auf S. 614.

2) W. Vogt, Ann. d. Phys. [5] 7. S. 195. 1930; O. v. Auwers, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern, 9 (2). S. 297. 1930; W. Schottky u. F. Waibel, Phys. Ztschr. 34. S. 859. 1933.

3) O. Fritsch, a. a. O.; O. v. Auwers, Ztschr. f. Phys. 93. S. 90. 1935.

4) Dies ist keineswegs trivial: Gibt es doch Erscheinungen, die an natürlichen Kristallen immer vorkommen, dagegen an künstlichen fehlen oder von ganz anderer Größenordnung sind. Dies gilt z. B. für den Kristallphotoeffekt nach unveröffentlichten Versuchen, die Hr. Bärtsch vor drei Jahren im hiesigen Institut auf meine Bitte angestellt hat, sowie nach G. Mönch, Naturwissensch. 21. S. 751. 1933. Der Grund für diese Verhältnisse ist eben, daß man es in keinem Falle mit der stöchiometrischen Verbindung Cu_2O zu tun hat.

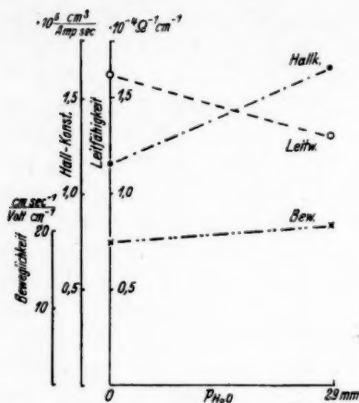


Fig. 8. Leitwert, Hallkonstante und Beweglichkeit einer künstlichen Platte bei zwei Druckwerten des Wasserdampfes. (Die gestrichelten Linien sollen keinen tatsächlichen Werten entsprechen, sie dienen nur zur Kennzeichnung der Zusammengehörigkeit entsprechender Punkte). El. Feldstärke: 2,5 Volt/cm; magn. Feldstärke: 2570 Gauss; Temperatur: 30° C

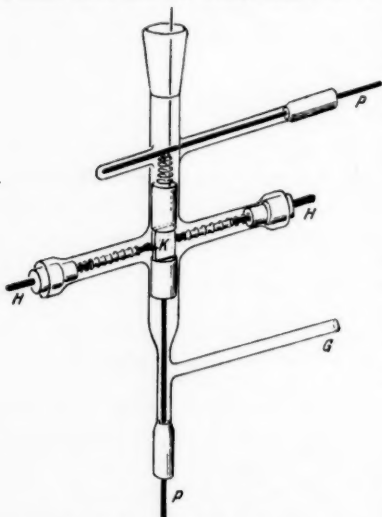


Fig. 9. Zelle zur Halleffektmessung.
PP = Primärelektroden,
HH = Sekundär-(Hall-)elektroden

obschon er von verschiedener Größe ist¹⁾. Dessen mußte man aber gewiß sein, wenn bei den folgenden, sehr stark Material verbrauchenden Versuchen das leicht erlangbare künstliche Material für das seltene natürliche gewissermaßen „substituiert“ wurde.

Über die Apparatur soll noch folgendes bemerkt werden. Der Kristall *K* (Fig. 9) befand sich in einer gläsernen Zelle (Fig. 9), welche je zwei Primär- und Sekundärelektroden besaß, letztere — wie übrigens der ganze Hallkreis — mit Bernstein isoliert. Die eigentlichen Elektroden am Kristall bestanden aus aufgedampften Goldschichten, gegen welche die eben genannten federnd angedrückt wurden. Die Zelle stand durch ein angeschmolzenes Glasrohr mit der im Thermostaten befindlichen, oben beschriebenen Trockenanlage in Verbindung. Sowohl dieses Rohr als auch die Zelle waren von einem Mantel umgeben, durch welchen mittels einer kleinen Zentrifugalpumpe Thermostwasser von 30° C gesaugt wurde. Eine Wasserstrahl-

1) In Abschn. 4 wird man jedoch sehen, daß dies nur für den relativen Effekt gilt, daß die Übereinstimmung sogar weitgehend quantitativ ist, wenn man gelernt hat, den Effekt *sinngemäß* anzugeben.

pumpe mit Reduzierventil, Zähl- und Sicherheitsflasche saugte Luft, welche zuvor die Trockenanlage passiert hatte, durch das Verbindungsrohr und die Zelle mit dem Kristall. Die Zelle (Fig. 9), welche auch für die in Abschn. 1 erwähnten Messungen im Hochvakuum verwendet wurde, war, da sie die Breite des Luftspaltes des Elektromagneten bedingte, so dünn wie möglich; ihre Gesamtdicke mit Mantel betrug 19 mm. Der Magnet war vom Ruhmkorffschen Typ. Die Feldstärke wurde mittels eines nach dem von

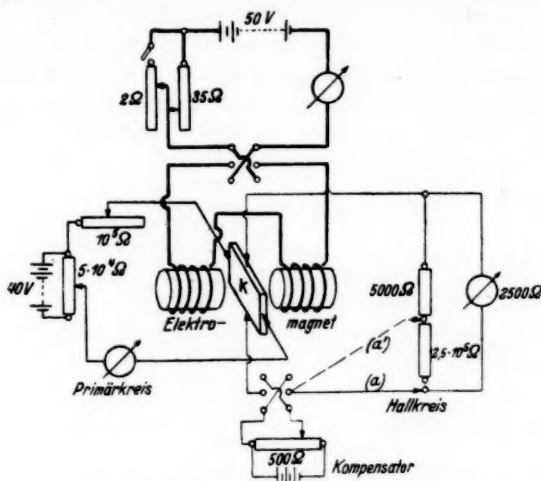


Fig. 10. Schaltung bei der Halleffektmessung

Leduc¹⁾ angegebenen Prinzip gebauten Magnetometers bestimmt. Über die gesamte elektrische Schaltung gibt Fig. 10 Auskunft, der wohl nichts hinzugefügt zu werden braucht.

4. Man könnte vermuten, daß es sich bei dem Effekt um eine Änderung des Übergangswiderstandes zwischen Elektroden und Kristall handelt. Wenn dies auch unwahrscheinlich ist, da die davon unabhängigen Messungen des Halleffektes eine nach dem Vorigen durchaus entsprechende Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit zeigen, so wurde diese Möglichkeit doch näher untersucht. Versuche mit verschiedenem Elektrodenmaterial — es wurden Elektroden aus Messing, Kupfer, Woodschem Metall, sowie im Hochvakuum aufgedampfte Gold- und Silberelektroden untersucht — ließen keinen Einfluß des Materials erkennen. Schließlich wurde

1) A. Leduc, Journ. d. phys. (2) 6. S. 184. 1884.

die Widerstandsänderung zwar durch Strom- und Spannungsmessung bestimmt, aber so, daß die Spannung zwischen zwei Punkten des Kristalls mit einem Quadrantelektrometer abgegriffen wurde. Eine derartige Messung ist von allen Übergangswiderständen gänzlich unabhängig. Auch dieses Meßverfahren lieferte keine anderen Resultate.

Da der Effekt verhältnismäßig rasch verläuft, mußte die Vermutung geprüft werden, daß es sich um einen Oberflächeneffekt handelt. Es wurde die Leitfähigkeit an einem Kristall, der oktaedrische Gestalt besaß, und an dem zwei gegenüberliegende Flächen versilbert waren und als Elektroden dienten, bei drei verschiedenen

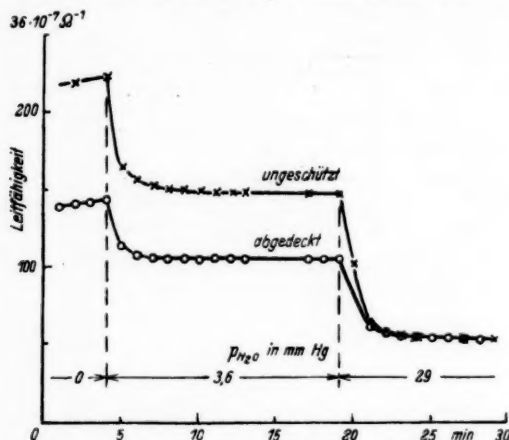


Fig. 11. Effekt bei verschieden großer Oberfläche
Leitfähigkeitswerte auf gleiche Leitfähigkeit bei $p_{H_2O} = 29$ mm Hg bezogen

Feuchtigkeitsgraden in Abhängigkeit von der verstrichenen Zeit gemessen, und zwar wurde, nachdem bei dem geringsten Feuchtigkeitsgrad — hergestellt durch konzentrierte Schwefelsäure — etwa eine halbe Stunde getrocknet worden war, der am Kristall vorbeistreichende Luftstrom auf etwa 12 % relative Feuchtigkeit gebracht, und, nachdem der Endwert praktisch erreicht war, der Luftstrom zu 90 % mit Wasserdampf gesättigt und die Leitfähigkeit noch weitere 10 Min. registriert. Dann wurden von den sechs restlichen, nicht versilberten Flächen des Kristalls drei durch Abdecken mit Apiezonwachs *W* dem Einfluß des Luftstromes entzogen und wie eben beschrieben verfahren. Wäre das gesamte Kristallvolumen für den Effekt verantwortlich, so müßten die sich einstellenden Endwerte der Leitfähigkeit gleich sein, sie würden nur verschieden schnell erreicht werden. Statt

dessen zeigt das Resultat der Messung, Fig. 11, eine um etwa die Hälfte geringere Leitwertänderung. Daraus muß man auf einen Oberflächeneffekt schließen.

Wenn der Effekt an der Oberfläche wirklich lokalisiert ist, so wäre die am einfachsten quantitativ formulierbare Annahme die, daß eine von der Volumenleitfähigkeit unabhängige Oberflächenleitfähigkeit besteht¹⁾. Dann würden sich beide Leitfähigkeiten einfach addieren

$$\Sigma = q \sigma_q + U \sigma_U.$$

(Es bedeuten: Σ beobachtete Gesamtleitfähigkeit in Ω^{-1} cm, σ_q spez. Volumenleitfähigkeit in Ω^{-1} cm/cm², q den Querschnitt des Leiters in cm², σ_U spez. Oberflächenleitfähigkeit in Ω^{-1} cm/cm und U den Umfang der Querschnittsfläche in cm). Die Änderung der Leitfähigkeit würde — auf die Einheit des Umfangs bezogen — lauten

$$\frac{\Delta \Sigma}{U} = \frac{q}{U} \Delta \sigma_q + \Delta \sigma_U.$$

Tritt nun keine Änderung der Volumenleitfähigkeit ein, d. h. ist $\Delta \sigma_q = 0$, so wird der Effekt $\frac{\Delta \Sigma}{U}$ unabhängig vom Querschnitt.

Es wurde demzufolge an mehreren Kristallen mit verschiedener Größe und Form des Querschnitts der Effekt, wie er bei zwei willkürlichen Feuchtigkeitsgraden ($p_{H_2O} = 29$ bzw. 3,6 mm Hg) auftritt, gemessen. Das Ergebnis zeigt Fig. 12, wo die Änderung der spezifischen Oberflächenleitfähigkeit über dem Querschnitt der einzelnen Kristallstücke aufgetragen ist. Bei dem sehr großen Variationsbereich des Querschnitts (q ändert sich im Verhältnis 1/150!) ist die Konstanz von $\Delta \sigma_U$ wohl recht deutlich. Die Proben mit dem geringsten Querschnitt wurden als Dünnschliffe hergestellt²⁾. Dabei ist gleich auf eine leider nicht zu beseitigende Quelle von etwaigen Fehlern hinzuweisen. Einwandfreie Oberflächen wären eigentlich nur frische Bruchflächen. Da die Kristalle aber sehr schlecht spaltbar sind — man erhält meist muschelige Bruchflächen, die keine saubere Ausmessung der Flächen gestatten und Herstellung kleiner Querschnitte überhaupt unmöglich machen — so mußten sie geschliffen werden. Dies geschah mit Carborund mit und ohne Wasser; ein Einfluß des letzteren war nicht festzustellen. Dann wurden sie in

1) Diese Annahme ist nicht notwendig, aber vielleicht am einleuchtendsten (vgl. S. 620).

2) Für die freundlichst erteilte Anleitung zu deren Herstellung möchte ich Herrn Privatdozent Dr. E. Tröger und Herrn Handwerkermeister Schumann im Mineralogisch-Geologischen Institut unserer Hochschule meinen Dank aussprechen.

Benzol (zur Lösung des bei den Dünnschliffen zum Aufkitten verwendeten Kanadabalsams), Alkohol und destilliertem Wasser gewaschen. Durch diese Behandlung, die bei allen Stücken der obigen Meßreihe durchgeführt wurde, erfuhr der Effekt eine rund 30%ige Erniedrigung frischen Bruchflächen gegenüber, wie an dickeren Stücken festgestellt werden konnte. Dieser Befund ist weniger bedenklich, als wenn eine Erhöhung des Effektes eingetreten wäre;

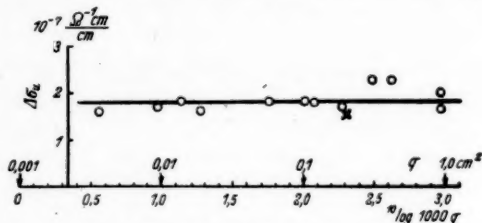


Fig. 12. Effekt als Funktion des Querschnitts

○ = künstliche Kristalle; + = Bolé-Cuprit von Fig. 6

sie erklärt sich durch eine Verunreinigung der Oberfläche, welche das Angreifen des Wassers behindert, und ändert nichts an dem in Fig. 12 dargestellten, prinzipiellen Ergebnis. Bemerkenswert ist, daß der auf die Einheit des Umfangs der Querschnittsfläche reduzierte Effekt auch für den natürlichen Einkristall ungefähr der gleiche ist, da doch der relative Effekt bei diesem viel größer ist. Es scheint sich somit um die gleiche Erscheinung bei allen Kupferoxydulproben, künstlichen wie natürlichen, zu handeln. Vgl. auch die Fußnote 1) auf S. 616.

Dieser experimentelle Befund macht die Annahme einer Oberflächenleitfähigkeit wahrscheinlich, es muß aber bemerkt werden, daß er nicht dazu zwingt. Man kann auch annehmen, daß die Elektronenkonzentration des ganzen Kristallvolumens gewissermaßen von der Oberfläche aus „gesteuert“ wird, d. h. daß an der Oberfläche stark elektronenbindende bzw. ablösende Vorgänge stattfinden, und die dadurch verursachte „lokale Dichteschwankung des Elektronengases“ sich durch Elektronenwanderung über das ganze Kristallvolumen ausgleicht, wodurch dieses elektronenärmer oder -reicher werden, d. h. schlechter oder besser leitend würde. Jedoch erscheint die zuvor entwickelte Vorstellung einfacher und verständlicher. Auf deren Grund soll noch die Änderung der Elektronendichte auf der Oberfläche berechnet werden.

Die Größe der Änderung der Oberflächenleitfähigkeit beträgt, wie aus Fig. 12 abzulesen ist, rund $1,8 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1}$. In Abschn. 3

wurde das Ergebnis mitgeteilt, daß sich die Beweglichkeit der Elektronen kaum ändert. Die Elektronenkonzentration im Volumen läßt sich aus der Hallkonstanten T_e berechnen, und zwar ist bei Annahme eines klassischen Elektronengases

$$T_e = \frac{3\pi}{8en} \quad 1)$$

(e = Elektronenladung, n = Elektronenkonzentration.)

Rechnet man mit einer Hallkonstanten von rund $1,5 \cdot 10^8 \text{ cm}^3/\text{Coulomb}$ (Fig. 8), so ergibt sich mit obiger Formel die Anzahl der Leitungselektronen im cm^3 zu $n = 5 \cdot 10^{13}$. Dieser cm^3 , d. h. eigentlich „ $n = 5 \cdot 10^{13}$ Elektronen längs 1 cm verteilt“, würden die Leitfähigkeit (Fig. 8) von rund $\sigma = 1,5 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ haben. $1,8 \cdot 10^{-7}$ Amp. würden daher bei gleicher Beweglichkeit der Elektronen und der Feldstärke 1 Volt/cm die Zahl von

$$n^* = \frac{1,8 \cdot 10^{-7}}{1,5 \cdot 10^{-4}} n \approx 10^{-3} n \approx 10^{11}$$

Elektronen, verteilt längs 1 cm Stromweg, benötigen. D. h. auf einem, längs der Stromrichtung gelegenen, cm^2 Oberfläche würden durch Trocknung etwa 10^{11} Elektronen hinzukommen²⁾. Dies ist eine sehr große Zahl. Bei Annahme einer „chemisch“ erzeugten, „materiellen“ Oberflächenschicht bereitet sie keine Schwierigkeiten für die Vorstellung. Bei Annahme einer reinen Elektronenanhäufung an der Oberfläche würde allerdings das Gegenteil gelten, solange man an der einfachen Vorstellung des freien Elektronengases festhielte. Doch hat Ig. Tamm³⁾ gezeigt, daß bei Berücksichtigung des periodischen Potentialfeldes der festen Gitterpunkte, Ansammlungen von Elektronen an der Oberfläche denkbar sind. Der Effekt könnte dann möglicherweise so zustande kommen: Die elektrische Doppelschicht der adsorbierten Dipolmoleküle würde die Potentialschwelle und dadurch die von dieser abhängige Zahl der möglichen Elektronenzustände an der Oberfläche ändern.

1) R. Gans, Ann. d. Phys. [4] 20. S. 293. 1906. Die obige Formel folgt aus Gl. (39') bei Gans, a. a. O. S. 305. Vgl. auch A. Sommerfeld, Ztschr. f. Phys. 47. S. 54. 1928. Über die Anwendbarkeit der gleichen Formel bei Fehlstellenleitung, vgl. W. Schottky, Phys. Ztschr. 34. S. 861. 1933. Die Berechtigung der Annahme eines klassischen Elektronengases, d. h. die Anwendbarkeit der alten Lorentz-Gans-Königsbergerschen Theorie auf Cu_2O ist in den letzten Jahren von Gudden und seinen Schülern in zahlreichen Arbeiten gezeigt worden.

2) Da der größte beobachtete Effekt durchaus in der gleichen Größenordnung lag, so gilt diese größenordnungsmäßige Angabe auch für den ganzen Effekt.

3) Ig. Tamm, Phys. Ztschr. 1. S. 733. 1932.

Wie denn auch sei, mit Sicherheit läßt sich immerhin sagen, daß der Effekt ein Oberflächeneffekt ist, wenn auch nicht endgültig entschieden ist, ob es sich um einen echten Oberflächeneffekt, also um einen an die Phasengrenzfläche Kristall-Gas gebundenen Effekt, handelt, oder um einen unechten, einen behinderten Volumeneffekt (ähnlich z. B. dem Anlaufen von Metallen). Letztere Vorstellung ist jedoch schwer mit der Tatsache zu vereinbaren, daß die Leitwerte

sich wie Gleichgewichte einstellen (vgl. Abschn. 5).

5. Um zu untersuchen, ob es sich bei den verschiedenen Leitfähigkeitswerten wirklich um Gleichgewichte handelt, wurde der Kristall einmal aus feuchtem, das andere Mal aus trockenem Luftstrom in einen solchen mittlerer Feuchtigkeit ($p_{H_2O} = 3,6$ mm Hg) gebracht. Die endgültige Leitfähigkeit mußte von dem Verfahren unabhängig sein. Das Resultat zeigt Fig. 13, in welcher die Leit-

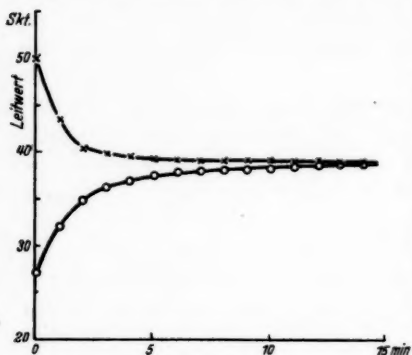


Fig. 13. Erreichung des gleichen Leitfähigkeitswertes von oben und von unten

fähigkeit über der verstrichenen Zeit aufgetragen ist. Die Leitfähigkeiten bei der mittleren Feuchtigkeit nähern sich dem gleichen Endwert; es handelt sich somit tatsächlich um ein Gleichgewicht.

Mit diesem Versuch steht ein anderer in Zusammenhang. Es wurde nachgesehen, ob nicht vielleicht der sehr kleine relative Effekt

doch nur daher käme, daß bei den sehr dicken Stücken die Diffusion des Wasserdampfes ins Kristallinnere sehr langsam erfolge. Es wurde eine Platte der in Fig. 14a gezeichneten Form verwendet. Sie wurde oben und unten sehr dick versilbert. Wie zu er-

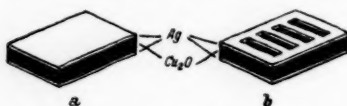


Fig. 14. Kupferoxydulplatte mit
a) zusammenhängenden,
b) gitterartigen Elektroden.
(Schematisch)

warten, war der Effekt sehr klein, da die freie Oberfläche im Verhältnis zum Volumen klein war. Nun wurde die Oberfläche stark so vergrößert, daß die Potentialverhältnisse im Kristall die gleichen blieben, und daß die hinzukommende Oberfläche in Äquipotentialebenen lag. Dies geschah durch teilweises Wegkratzen der Silberschicht in der

in Fig. 14 b dargestellten Weise. Wäre die Ursache für den kleinen relativen Effekt darin zu suchen gewesen, daß der Wasserdampf wegen zu kleiner ungeschützter Oberfläche nicht rasch genug hätte in den Kristall eindringen können, so hätte der Effekt jetzt stark abnehmen müssen. Er blieb jedoch innerhalb der Fehlergrenzen konstant. Dies spricht gegen einen Volumeneffekt. Zur Kontrolle wurde dieselbe Platte nach Wegschleifen der Silberschicht bei parallel zur Plattenebene fließendem Strom durchgemessen, wobei der Effekt dem nunmehr vergrößerten Verhältnis U/q (vgl. Abschn. 4) entsprechend größer war.

Beim Vorhandensein eines Volumeneffektes wäre eine Änderung des Kristallgitters möglich gewesen. Versuche, eine solche mittels Debye-Scherrer-Aufnahmen¹⁾ oder dadurch nachzuweisen, daß interferometrisch nach einer Längenänderung des Kristalls gesucht wurde, ergaben negative Resultate.

Ohne Deutungsversuch sei noch das Ergebnis einer Messung der Temperaturabhängigkeit des Effektes zwischen 20 und 70° C mitgeteilt (Fig. 15).

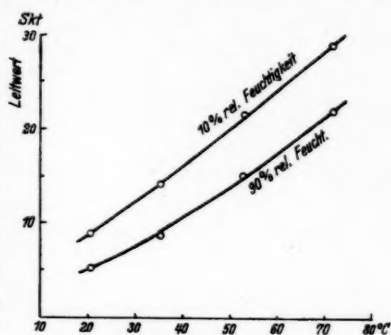


Fig. 15. Temperaturabhängigkeit

Zusammenfassung

In Abschn. 1 wird mitgeteilt, daß elektrischer Widerstand und Hallkonstante mit dem Druck der umgebenden Luft wachsen.

In Abschn. 2 wird gezeigt, daß dafür nur der in der Luft enthaltene Wasserdampf (bzw. getrocknetes Ammoniak) verantwortlich zu machen ist, wobei bemerkenswerterweise die Leitfähigkeit bei der Trocknung zunimmt. Weiter wird die Abhängigkeit vom Druck des Wasserdampfes im einzelnen angegeben.

In Abschn. 3 wird durch Halleffektmessungen gezeigt, daß die Leitfähigkeitsänderung durch Änderung der Elektronen- bzw. Fehlstellenkonzentration bewirkt wird.

In Abschn. 4 wird die Frage nach der Lokalisation des Effektes dahingehend beantwortet, daß es sich sicher um einen Oberflächeneffekt handelt, und daß wahrscheinlich eine Oberflächenleitfähigkeit

1) Für deren Herstellung ich Herrn Dr. Klötzer im Röntgenlaboratorium bestens danke.

besteht. Die Änderung der Elektronenkonzentration an der Oberfläche durch Trocknung wird berechnet und auf eine Deutungsmöglichkeit kurz hingewiesen.

In Abschn. 5 wird zunächst über einen Versuch berichtet, der die Tatsache erhärtet, daß es sich bei den zu bestimmten Wasserdampfdrucken gehörigen Leitwerten um Gleichgewichte handelt. Zweitens wird in diesem Zusammenhang ein Versuch beschrieben, der bei der Frage nach Oberflächen- oder Volumeneffekt zugunsten des Oberflächeneffektes entscheidet. Dann werden Versuche mit negativem Resultat erwähnt, die mit der Absicht angestellt worden waren, Strukturänderungen der Kristalle bei der Trocknung festzustellen. Schließlich wird die Temperaturabhängigkeit des Effektes zwischen 20 und 70° C angegeben.

Herrn Prof. Dr. R. Tomaschek habe ich nicht nur für die Gewährung der Möglichkeit, die Arbeit im hiesigen Physikalischen Institut fortzusetzen und abzuschließen, sondern vor allem für eine sehr große Anzahl fruchtbarer Ratschläge zu danken.

Dresden, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule,
Mai 1935.

(Eingegangen 27. Dezember 1935)

**Über Einzelfunken und Wechselstromabreißbogen
und ihre Verwendbarkeit
in der quantitativen Spektralanalyse**

Von T. Kosbahn

(Mit 8 Figuren)

Zusammenfassung

I. Es werden optische Hilfsmittel zur quantitativen Spektralanalyse, insbesondere zur Spaltbeleuchtung, diskutiert. Eine besonders vorteilhafte Beleuchtungsart wird beschrieben. — II. und III. Der *Einzelfunken* und der *Wechselstromabreißbogen* werden auf ihre Brauchbarkeit für die quantitative Spektralanalyse untersucht. Besonderer Wert wird auf die Reproduzierbarkeit der Lichtquellen und auf die spektroskopischen Untersuchungen des Einflusses verschiedener Entladungsbedingungen gelegt. Die Untersuchungen für beide Lichtquellen werden in analoger Weise durchgeführt.

Die quantitative Spektralanalyse gewinnt als Hilfsmittel für technische und wissenschaftliche Untersuchungen zunehmende Bedeutung. Die Voraussetzung für eine große Genauigkeit der spektroskopischen Analyse liegt vor allem in der gleichmäßigen Arbeitsweise und Reproduzierbarkeit der benutzten Lichtquellen. Die Gleichheit der Entladungsbedingungen mußte bisher meistens an Hand von besonderen, oft nicht ausreichenden spektroskopischen Erscheinungen geprüft werden. Es besteht also das unbedingte Bedürfnis nach größerer Gleichmäßigkeit in der Arbeitsweise der Lichtquellen und nach vollständiger Definition und Reproduzierbarkeit ihrer Entladungsbedingungen. In der Hoffnung, einen neuen Beitrag in dieser Hinsicht liefern zu können, wurden auf Anregung von Herrn Prof. K. W. Meißner die vorliegenden Untersuchungen unternommen.

I. Optische Hilfsmittel

1. Allgemeines über die Lichtquellen

Die untersuchten Lichtquellen waren zunächst ganz allgemein der elektrische *Hochspannungsfunken* und der *Abreißbogen*. Zur Erzeugung dieser beiden Lichtquellen wurde ein Universalstativ gebaut, das leicht an die entsprechenden elektrischen Anordnungen angeschlossen werden konnte. Die vorliegenden Untersuchungen erstrecken sich auf metallische Elektroden. Bei speziellen Unter-

suchungen wurden meistens Elektroden aus Aluminium oder Duralumin¹⁾ und Zink bevorzugt²⁾. Wurde die Apparatur als Funkenstrecke gebraucht, so ließ sich der Elektrodenabstand mit einer Mikrometerschraube sehr genau einstellen.

Zur reproduzierbaren Erzeugung des Abreißbogens waren an dem Stativ verschiedene Vorrichtungen angebracht (Fig. 1). Das

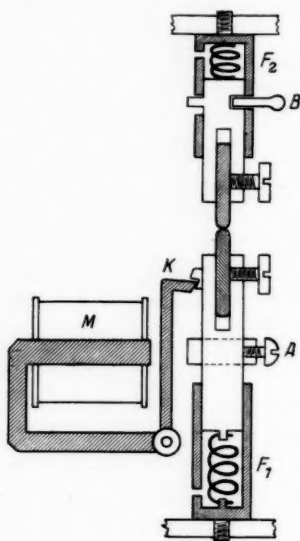


Fig. 1. Funken-

und Abreißbogenstativ.

F_1 Zugfeder; F_2 Druckfeder;
 K Sperrklinke; M Elektromagnet;
 A Stelling; B Stift zum Fest-
 stellen des oberen Elektroden-
 halters

Abreißen der unteren Elektrode von der oberen erfolgte durch eine starke Zugfeder F_1 , die durch die Sperrklinke K in gespanntem Zustand gehalten werden konnte. Durch den Elektromagnet M konnte die Sperrung der Klinke K aufgehoben und damit die Federkraft ausgelöst werden. Die Bewegung der unteren Elektrode war durch einen an ihrem Halter angebrachten Stelling A begrenzt. Um einen guten Kontakt der Elektroden zu gewährleisten, wurde die obere Elektrode durch eine schwächere Feder F_2 auf die untere gespannte Elektrode gedrückt. Diese Federkraft ließ sich durch einen einsteckbaren Stift B aufheben, wodurch das genaue Einspannen der Elektroden erleichtert wurde. Nach dem Trennen des Kontaktes durch die untere Elektrode hatte die obere etwas Spielraum und bewegte sich um eine kleine Strecke, die einen Bruchteil eines Millimeters betrug, nach unten. Um Untersuchungen bei verschiedenen Gasen und Drucken vornehmen

zu können, konnte das ganze Stativ in einen gasdichten Metallbehälter mit Quarzfenster gebracht werden.

2. Spaltbeleuchtung

Zur genauen Photometrie der Spektrallinien muß die Schwärzung längs einer Linie vollkommen gleichmäßig sein, was durch

- 1) Al + 3,85% Cu, 0,44% Mg, 0,41% Fe, 0,38% Mn, 0,35% Si und 0,11% Zn.
- 2) Der Metallgesellschaft A. G. Frankfurt a. M. schulde ich Dank für die große Menge der mir zur Verfügung gestellten Metalle und besonders Herrn Dr. E. Scheuer für die Anregung und sorgfältige Auswahl.

homogene Beleuchtung des Spektrographenspaltes zu erreichen ist. Eine einwandfreie Beleuchtung erhält man durch Abbildung der Lichtquelle an eine Stelle zwischen den Linsen des Spektrographen oder in deren Nähe. Da die Elementarstrahlenbündel an der Abbildungsstelle keine Ausdehnung haben, läßt sich so die Öffnung des Apparates am besten ausnützen. Wenn ein ausgedehnter, sichtbarer und ultravioletter Spektralbezirk aufzunehmen ist, so muß unbedingt ein Achromat zur Abbildung verwendet werden, besonders wenn die durch Strahlen verschiedener Wellenlänge erhaltenen Spaltbeleuchtungsstärken sich wie die Strahlungsintensitäten dieser Wellenlängen verhalten sollen¹⁾. Daß Bild β der Lichtquelle α darf besonders in der vertikalen Richtung nur so groß sein, daß sämtliche in den Spektrographen eintretenden Strahlen unabgeblendet durch das Prisma und das Kameraobjektiv gehen.

Die am Ort des Spaltes erzielte *Beleuchtungsstärke* wäre ohne Berücksichtigung der Sammellinse umgekehrt proportional dem Quadrat des Abstandes der Lichtquelle vom Spalt. Die Wirkung

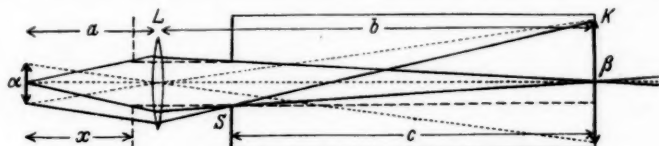


Fig. 2. Strahlenverlauf im Aufriß (stark überhöht).

α Lichtquelle; β Bild der Lichtquelle; a Gegenstandsweite; b Bildweite;
 c Kollimatorbrennweite; x Hilfsgröße; L Öffnung der Abbildungslinse;
 S Spalthöhe; K Kollimatorobjektiv

der Sammellinse läßt sich, wie Fig. 2 erläutert, als eine Verkürzung dieses Abstandes darstellen, insofern jetzt der von der Lichtquelle ausgehende und durch den Spalt gelangende Lichtstrom einen größeren Raumwinkel erfüllt. Am einfachsten werden die Verhältnisse bei Abbildung der Lichtquelle α auf die Kollimatorlinse K . Ist a die Gegenstandsweite, b die Bildweite und c die Kollimatorbrennweite, so ist der gedachte verkürzte Abstand der Lichtquelle vom Spalt

$$x = c \frac{a}{b} = c \frac{a}{\beta}.$$

Die Beleuchtungsstärke der Spaltfläche ist also proportional dem reziproken Quadrat dieses Abstandes,

$$\frac{1}{x^2} = \left(\frac{1}{c} \frac{\beta}{a} \right)^2.$$

1) Herrn Prof. E. Madelung danke ich für die mir freundlich geliehenen Quarzfußspatachromate.

Die exakte Ableitung, vom Begriff des Lichtstromes ausgehend, führt zu demselben Resultat, wenn alle nutzbaren Strahlen nur kleine Winkel mit der optischen Achse bilden, d. h. wenn α und S klein gegen x sind. Die praktisch in Frage kommende Variable bei Benutzung verschiedener Lichtquellen ist deren Durchmesser α . Die maximale Größe von β ist durch die nutzbare Öffnung des Spektrographen begrenzt, und das Minimum von α ist durch die Ausdehnung der verschiedenen Lichtquellen bestimmt. Beim Abreißbogen war wegen des kleineren Wertes α eine lichtstärkere Spaltbeleuchtung möglich als beim Funken. Bei gegebener Brennweite f des Achromaten lassen sich die Gegenstands- und die Bildweite für die lichtstärkste Spaltbeleuchtung nach den elementaren Gleichungen $b = f \cdot \left(\frac{\beta}{\alpha} + 1 \right)$ und $a = f \cdot \left(\frac{\alpha}{\beta} + 1 \right)$ berechnen.

Es ist von Vorteil, die Spalthöhe S so groß anzusetzen, daß zur Aufnahme der Schwärzungskurve mit einer Stufenblende gearbeitet werden kann. Wegen der Ausdehnung der Lichtquelle α und der begrenzten Öffnung der Abbildungslinse L wird nur ein bestimmter innerer Teil der Spaltebene homogen beleuchtet. Die Spektrallinien sind daher nur dann homogen geschwärzt, wenn der Spalt S innerhalb der homogen beleuchteten Fläche liegt und auch die von den äußersten Punkten der Lichtquelle α ausgehenden Strahlenbündel noch vollkommen unabgeblendet durch die Kamera gehen. Für den wirksamen Durchmesser L des Achromaten und die noch homogen beleuchtete maximale Spalthöhe S läßt sich aus Fig. 2 die Beziehung ableiten:

$$\frac{\frac{L}{2} - \frac{S}{2}}{\frac{\beta}{2} + \frac{S}{2}} = \frac{b - c}{c},$$

$$\frac{L - S}{\beta + S} = \frac{f \left(\frac{\beta}{\alpha} + 1 \right) - c}{c}$$

oder

$$\frac{L + \beta}{S + \beta} = \frac{f \left(\frac{\beta}{\alpha} + 1 \right)}{c}.$$

Mit Hilfe dieser Bedingungsgleichung läßt sich die Größe β leicht so wählen, daß eine bestimmte Spalthöhe S noch homogen beleuchtet ist und doch der für die Beleuchtungsstärke maßgebende Quotient β/α möglichst groß ist. Bei größerem L oder f kann bei konstanten anderen Größen auch S größere Werte annehmen.

3. Photometrie

Zur Photometrie der Spektrallinien diente ein Hartmannsches Photometer, das in ein photoelektrisches Photometer umgearbeitet war. Um über Veränderungen der Linienintensitäten Aussagen machen zu können, war es oft nötig, die Schwärzungskurven auf jeder Platte gesondert aufzunehmen. Zu diesem Zweck diente entweder ein Quarzstufenfilter oder auch eine Stufenaufnahme, deren Schwärzungen durch geeignete Wahl der Belichtungen erzeugt wurden. Wenn auch die letzte Methode nach dem Schwarzschildschen Gesetz nicht genau dieselben Schwärzungskurven ergibt wie das Stufenfilter, so ließen sich doch für orientierende Untersuchungen Vergleichsaufnahmen durchführen. So war für jede untersuchte Linie, gleichgültig, ob sie kurz- oder langwellig war, die ihr zugehörige Schwärzungskurve zu erhalten.

II. Untersuchungen an Einzelfunken

1. Anordnung zur Erzeugung der Einzelfunken

In der vorliegenden Arbeit wurden zunächst die Eigenschaften der Funken bezüglich ihrer Gleichmäßigkeit planmäßig geprüft. Zu diesem Zweck wurde statt mit einer periodischen Funkenfolge mit

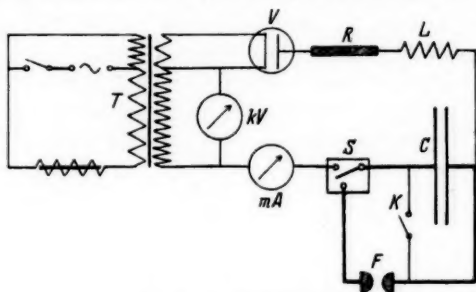


Fig. 3. Funkenerzeuger.

T Transformator; V Ventiliröhre; R Widerstand; L Selbstinduktion;
C Kapazität; S Ölschalter; K Kurzschlußschalter; F Funkenstrecke

Einzelfunken gearbeitet. Die Anwendung dieser Entladungsart gestattete es, die Entladungsbedingungen aufs genaueste festzulegen und zu variieren und besonders die Entladungsspannung ganz unabhängig von Abstand, Oxydation und Form der Elektroden zu machen und gleichmäßige Zündungsbedingungen sicherzustellen. Die elektrische Anordnung ist ähnlich der von R. A. Sawyer und A. L. Becker¹⁾ angegebenen. Fig. 3 zeigt das Schaltungsschema. Eine Kapazität C, gebildet durch zwei Kondensatoren von 0,45 und

1) R. A. Sawyer u. A. L. Becker, *Astroph. Journ.* 57. S. 98. 1923.

0,34 Mikrofarad, die hintereinander, einzeln und parallel geschaltet werden konnten, wurde durch einen Transformator T und eine Ventilröhre V auf 10—27 kV Gleichspannung (Scheitelwert der Wechselspannung) aufgeladen und gleichzeitig mit dem Ausschalten des Primärstromes durch ein Relais mittels eines Hochspannungsölschalters S über die Funkenstrecke F entladen. Auf diese Weise konnte die Entladungsspannung genau definiert werden. Ein einziger auf diese Art erzeugter Funken war lichtstark genug, um ein Spektrum des Elektrodenmaterials zu liefern. Die Selbstinduktion L im Aufladekreis diente zur Drosselung von Hochfrequenzschwingungen. Mit ihr in Serie lagen ein Widerstand R von 100000 Ohm und ein Milliampereometer zur Kontrolle des beim Aufladen bis zu Null abnehmenden Ladestromes. Die Ladezeit dauerte etwa 30 Sek. Der parallel zur Kapazität liegende Kurzschlußschalter K diente zur Beseitigung der Restladung. An der Sekundärseite des Transformators lag ein Hochspannungsmeßinstrument, das die Effektivspannung anzeigte. Die anfängliche Polarität ergab sich aus der Schaltung der Ventilröhre.

2. Optische Untersuchungen des Einzelfunkens

Mit einem sehr schnell rotierenden Bildstreifen wurden nun Feddersensche Aufnahmen der hochfrequenten Schwingungen des Einzelfunkens gemacht, um den Grad der Gleichmäßigkeit der Lichtemission und die Anzahl der hochfrequenten Oszillationen zu prüfen. Wurden Selbstinduktionen von der Größenordnung 10^{-6} — 10^{-3} Henry in Serie mit der Funkenstrecke geschaltet, so ergaben sich die bekannten Feddersenschen Bilder mit etwa 5—20 Oszillationen bis zum Erlöschen des Funkens und dem kurzen Nachleuchten der Aureole. Der Vergleich mehrerer Bilder ließ eine große Unregelmäßigkeit dieser Funken erkennen. Der Grund hierfür lag zweifellos in der zu schwachen Dämpfung, denn für jede folgende Periode der Hochfrequenzschwingung herrschten bereits andere Bedingungen wie für die erste. Es wurden sehr viele Versuche zur Verbesserung der Gleichmäßigkeit ausgeführt. Die Dämpfung durch einen induktiv gekoppelten Resonanzkreis und eine Löschfunkenstrecke oder die Dämpfung durch einen induktionsfreien Widerstand verminderte zwar die Zahl der Oszillationen, schwächte aber die Lichtemission sehr erheblich. Es wurde daher versucht, die Dämpfung auf andere Weise zu vergrößern.

Aus der Auflösung der Schwingungsgleichung

$$L \frac{d^2 i}{dt^2} + R \frac{di}{dt} + \frac{1}{C} i = 0$$

ergeben sich für die Bedingung der periodischen Bewegung, nämlich

$$R^2 < \frac{4L}{C},$$

die Schwingungsdauer

$$T = 2\pi \frac{L}{\sqrt{\frac{L}{C} - \frac{R^2}{4}}}$$

und das natürliche logarithmische Dämpfungsdekrement

$$\delta = \frac{1}{2} T \frac{R}{L}.$$

Nach Elimination von T wird das Dekrement

$$\delta = \frac{2\pi}{\sqrt{\frac{4}{R^2} \frac{L}{C} - 1}}.$$

Die Dämpfung wächst also mit zunehmender Kapazität und zunehmendem Funkenwiderstand und wird mit zunehmender Selbstinduktion kleiner. Die Wahl einer großen Kapazität, durch welche eine große Entladungsenergie erstrebt wurde, war also auch gleichzeitig für die Dämpfung sehr günstig. Außerdem wurde versucht, die Selbstinduktion vollkommen auszuschalten, so daß im Entladungskreis nur noch die unvermeidliche Selbstinduktion der Zuleitungen verblieb. Die Aufnahmen mit dem rotierenden Bildstreifen zeigten sodann keine Oszillationen mehr. Die von dieser Entladungsart erwartete große Gleichmäßigkeit wurde durch die folgenden spektroskopischen Untersuchungen bestätigt.

3. Spektroskopische Untersuchungen des Einzelfunkens

Die hier beschriebenen spektroskopischen Untersuchungen behandeln in der Hauptsache Beispiele des Einflusses veränderter Entladungsbedingungen. Diese sind erstens durch elektrische Größen, zweitens durch die Eigenschaften der Elektroden und drittens durch die Gasfüllung des Behälters bestimmt.

a) Elektrische Bedingungen

Zu den Entladungsbedingungen elektrischer Natur zählen bei dem Funken die Selbstinduktion und die Entladungsenergie, die durch die Spannung und die Kapazität der Kondensatoren gegeben ist.

Über den Einfluß der Selbstinduktion liegen bei der Funkenentladung zahlreiche Erfahrungen vor¹⁾. Es braucht kaum noch

1) A. Schuster u. G. Hemsalech, *Phil. Transact. A.* **193.** S. 189. 1900; A. S. King, *Astroph. Journ.* **19.** S. 225. 1904.

erwähnt zu werden, daß das Funkenspektrum mit zunehmender Selbstinduktion immer bogenähnlicher wird; aber es ist vielleicht trotzdem beachtenswert, festzustellen, daß bei dem verwendeten Funken, wie aus einer Anzahl von Aufnahmen hervorging, mit zunehmender Selbstinduktion im wesentlichen die Bogenlinien verstärkt und etwas schärfer wurden, während die Intensität der Funkenlinien dagegen nur sehr wenig abnahm. Bei den Aufnahmen des Duralumins nahmen die letzten Zinklinien stärker zu mit der Selbstinduktion als die benachbarten letzten Kupferlinien. Kleine Vorteile der Selbstinduktion waren noch die Abnahme der Intensität des kontinuierlichen Untergrundes und der Luftlinien. Bei der benutzten Funkenanordnung ohne Selbstinduktion wurden aber im wesentlichen nur die Luftfunkenlinien $\text{N II } 5666,6, 5045,0, 3437,1 \text{ \AA}$ und $\text{O II } 3982,73 \text{ \AA}$ festgestellt, welche nie störten. Aber diese Vorteile waren gegenüber den Nachteilen von sehr untergeordneter Bedeutung; denn die Spektren, die sowohl bei großer als auch bei sehr kleiner Selbstinduktion bei Konstanz sämtlicher Entladungsbedingungen aufgenommen wurden, zeigten eine auffallend große Gleichmäßigkeit. Wurde dagegen bei wieder genau definierten gleichen Bedingungen auf die Selbstinduktion verzichtet, so zeigten die Spektralaufnahmen eine große Gleichmäßigkeit in der Stärke der Lichtemission und im Spektralcharakter. *Die einmalige selbstinduktionsfreie Funkenentladung war also elektrisch und auch spektroskopisch vollkommen reproduzierbar.* Im folgenden wurde der Einzelfunken daher nur ohne Selbstinduktion benutzt.

Die wesentlichste Variable der elektrischen Entladungsbedingungen des Einzelfunkens war die in der Kapazität aufgespeicherte Energie $1/2 C V^2$. Es war daher von Interesse, festzustellen, wie sich der spektrale Charakter eines Elementes mit der elektrischen Energie verändert und ob eine Veränderung der Spannung gleichbedeutend mit einer entsprechenden quadratischen Veränderung der Kapazität ist. Leider konnten mit der Kapazität nur drei Veränderungen vorgenommen werden (2 Kond. in Serie $0,194 \mu\text{F}$, 1 Kond. $0,34 \mu\text{F}$ und 2 Kond. parallel $0,79 \mu\text{F}$), jedoch ließen sich diese Kurven trotzdem einwandfrei festlegen. Der Elektrodenabstand blieb konstant und wurde nur so groß gewählt (3 mm), daß auch bei der kleinsten vorkommenden Spannung die Entladung noch leicht einsetzte. Fig. 4 zeigt den Verlauf der relativen Linienintensitäten in Abhängigkeit von der Energie bei Duralumin. (Die Abszisse gibt die Entladungsenergie an in Mikrofarad mal Kilovolt im Quadrat, und als Einheit der Ordinate gilt die der Entladungsenergie $1/2 \cdot 0,194 \mu\text{F} \cdot 12,5^2 \text{ kV}^2 = 15,16 \mu\text{F} \cdot \text{kV}^2$ oder Joule entsprechende

Intensität.) Die ausgezogenen Kurven sind Kurven gleicher Kapazität und veränderter Spannung, die gestrichelten Kurven sind solche gleicher Spannung und veränderter Kapazität für die gleichen Linien. Der Verlauf beider Kurvenscharen ist im Charakter der gleiche, jedoch steigen die Kurven veränderlicher Kapazität etwas stärker an als die Kurven variabler Spannung. Die Kapazität und das Quadrat der Spannung spielen also eine unterschiedliche Rolle in dem Entladungsvorgang. Die Krümmung der Kurven ist sehr gering mit Ausnahme der Kurve des ersten Gliedes der H. S. (3961,5 ÅE), welche bei höherer Spannung, nicht aber bei größerer Kapazität etwas abfällt. Die gemessenen Funkenlinien (II. 2. N.S. 2816 ÅE, II. B.S. 3587 ÅE) steigen schwächer an als die Bogenlinien, und zwar steigt die 2. N.S.-Linie stärker als die

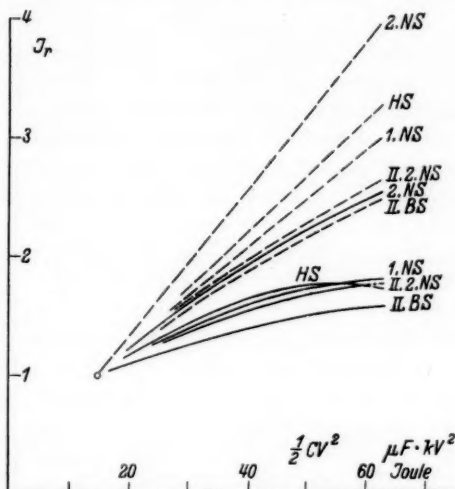


Fig. 4. Energieabhängigkeit
der Spektrallinien beim Funken für Al.
 I_r , Relative Intensität

Linie der B. S. an. Das würde für die Änderung des spektralen Charakters des gesamten Spektrums in diesem Energiebereich mit zunehmender Entladungsenergie eine schwach wachsende Bogenähnlichkeit bedeuten. Die Stärke und die Reihenfolge des Anstiegs der relativen Intensität unterschied sich bei verschiedenen Metallen nur wenig für die entsprechenden Linien der einzelnen Serien. Bei Aluminium stieg z. B. das erste Glied der H. S. des neutralen Atoms nur wenig stärker an als das erste Glied der 1. N.S., bei Zink ein wenig schwächer. Das zweite Glied einer Serie nahm in allen untersuchten Fällen stärker zu als das erste Glied der gleichen Serie. Auffallend ist die große Energieempfindlichkeit des zweiten Gliedes der 2. N.S. des neutralen Atoms sowohl bei Aluminium als auch bei Zink. Die Glieder desselben Multipletts verhielten sich in gleicher Weise. Zu erwähnen wäre

noch die bekannte Zunahme des kontinuierlichen Untergrundes mit zunehmender Entladungsenergie.

b) Elektroden

Die Eigenschaften der Elektroden, die den spektralen Charakter beeinflussen können, sind der *Abstand*, die *Form* und die *Oberfläche* der Elektroden.

Eine Messung des Einflusses des Elektrodenabstandes war beim Funken sehr gut möglich, da die Entladungsspannung wegen der Verwendung eines Ölschalters unabhängig vom Elektrodenabstand und von der Elektrodenform eingestellt werden konnte, vorausgesetzt, daß der Elektrodenabstand einen maximalen Wert nicht überschritten hatte. Der Elektrodendurchmesser betrug im allgemeinen nur 4 mm, und der Elektrodenabstand konnte bei 25 Kilovolt bis auf 18 mm vergrößert werden. Bei konstant gehaltener Spannung zeigte sich, daß die Schwärzung, auch die der Funkenlinien, mit zunehmendem Elektrodenabstand anstieg. Dieses Ergebnis ist sicher von der bekannten Löschwirkung der kurzen Funkenstrecke beeinflusst. Eine starke Zunahme der Intensität mit dem Abstand zeigten bei allen Aufnahmen die im vorigen Abschnitt erwähnten Luftlinien sowie die Linien der äußeren Calcium- und Magnesiumverunreinigungen (Zimmerstaub). Dieses Ergebnis hängt mit dem vom Funken durchsetzten und mit dem Abstand wachsenden Luftvolumen zusammen. Merkwürdig und zur Vorsicht mahnend waren Aufnahmen mit Duralumin, bei welchen mit zunehmendem Abstand die letzten Magnesiumlinien schwächer zunahmen und die letzten Zinklinien sogar stark abnahmen im Verhältnis zu den Aluminiumlinien. Das Duralumin wurde vor den Versuchen vor dem Zimmerstaub geschützt und stark abgefunkt.

Die Elektrodenform hatte bei Verwendung des Ölschalters in der Funkenapparatur keinen Einfluß auf die Entladungsspannung und den Spektralcharakter. Im allgemeinen wurden Elektroden mit abgerundeter Kuppe verwendet. Die Entladung fand dann immer ungefähr auf der Mitte der Kuppe statt.

Im besonderen erlaubte der Einzelfunken den Unterschied bei abgedrehten und abgefunkteten Elektrodenoberflächen spektroskopisch zu beobachten. Das Abdrehen bot die einzige Möglichkeit, die Oberfläche zu reinigen. Alle anderen Methoden, besonders das Schmirgeln, verunreinigten die Oberfläche spektroskopisch sehr stark. (Zum Abfunken wurde der Ölschalter S, Fig. 3, kurzgeschlossen, was diese Arbeit beschleunigte.) Die Verunreinigungen der Elektroden, die durch das Abdrehen entstanden, machten sich

nur in schwachen Calcium-, Magnesium- und Kohlelinien bemerkbar, die aber nach mehrmaligem Abfunken verschwanden. Aus Vergleichsaufnahmen mit abgedrehten und mehrfach abgefunkteten Elektroden war ersichtlich, daß bei abgedrehten Elektroden die Linien der Grundsubstanz schwächer als bei abgefunkteten Elektroden waren. Ferner ließen sich auch die Erscheinungen der „fraktionierten Destillation“ beobachten. Die Legierungsbestandteile Kupfer und Mangan des Duralumins erschienen bei abgedrehten Elektroden schwächer als bei abgefunkteten, dagegen war das darin enthaltene leichter schmelzbare Zink bei abgedrehten Elektroden stärker, während sich die Elemente Eisen und Magnesium im großen ganzen wenig veränderten. Nach dem Herausdampfen der leichter flüchtigen Metalle stellte sich, wie die Spektralaufnahmen nach mehrfachem Abfunken bewiesen, sehr bald ein konstanter Endzustand ein. Es war daher je nach der gestellten Aufgabe möglich, mit abgedrehten oder abgefunkteten Elektroden zu arbeiten, jedoch wurde im allgemeinen die letztere Art verwendet. — Die Oberflächen der Elektroden waren bei den meisten Elementen nach dem Abfunken mit einer Oxydschicht bedeckt, die sich über die ganze Fläche ausdehnte, während sich bei der probeweise verwendeten Selbstinduktion nur sehr kleine oxydierte Krater bildeten. In der Wasserstoffatmosphäre war die Ausdehnung dieselbe, aber die Oxydation verschwand naturgemäß.

c) Gasfüllung

Auch über den Einfluß der Gasfüllung des Behälters wurden zur Orientierung einige Versuche angestellt. Es handelte sich hier um die Eigenschaften der *Gasart* und um die *Druckabhängigkeit* der einzelnen Spektrallinien.

Um einen Einblick in die Entladungsverhältnisse bei einer anderen Gasatmosphäre zu gewinnen, wurde zunächst der Einzelfunken in Wasserstoff im Vergleich zur Luft spektroskopisch geprüft. Es ergab sich, daß die Metallspektren des Funkens in Wasserstoff bedeutend lichtschwächer waren als in Luft. Aber die Intensität der Funkenlinien war etwas weniger geschwächt als die der Bogenlinien. Durch den Wegfall der Luftlinien konnten diese in den Vergleichsaufnahmen des Funkens in Luft klar und einfach identifiziert werden. Es waren die oben erwähnten Luftlinien des ionisierten Stickstoffes und ionisierten Sauerstoffes festzustellen.

Der Einfluß des Gasdrucks auf die Spektrallinien wurde nur in Luft untersucht. Mit steigendem Luftdruck nahm beim Funken die Schwärzung zu und die Linienschärfe ab. Die Diskussion der

Schwärzungskurven bei verschiedenen Drucken zeigt, daß sich die Intensitätsverhältnisse der Linien mit dem Druck ändern und nur für die Glieder eines Multipletts bei allen Drucken dieselben bleiben. Die Kurven der relativen Intensitäten der Hauptlinien eines Elementes zeigen bei den Funkenlinien einen sehr schwachen Anstieg, zuweilen sogar Konstanz, und bei den Bogenlinien ein sehr viel stärkeres Anwachsen mit zunehmendem Luftdruck. Fig. 5 zeigt als Beispiel eine Auswahl von Zinklinien. (Die Einheit der

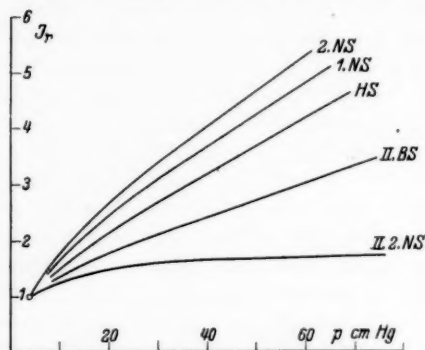


Fig. 5. Druckabhängigkeit
der Spektrallinien beim Funken für Zn.
 I_r Relative Intensität

Ordinate ist für alle Wellenlängen die Intensität der Spektrallinien bei dem Druck von 4 cm Hg.) Von den Funkenlinien steigt die Linie 4924 ÅE der B.S. stärker an als das Dublett 2502 und 2558 ÅE des 2. Gliedes der 2. N.S. Von den Bogenlinien wachsen die Triplets des 1. Gliedes der 1. N.S. (3282, 3303, 3346 ÅE) und des 1. Gliedes der Hauptserie (4680, 4722, 4811 ÅE) schwächer als das 2. Glied

der 2. N.S. (3018, 3036, 3072 ÅE). Innerhalb der 1. N.S. steigt das erste Glied stärker mit dem Druck an als das zweite (2756, 2771, 2801 ÅE). Die schwache Zunahme der Intensität der Funkenlinien mit zunehmendem Druck läßt sich auch relativ zur Intensität der Bogenlinien als Verstärkung bei geringeren Drucken auffassen. Möglicherweise hängt diese Verstärkung des Funkencharakters mit der größeren freien Weglänge und der damit verbundenen kleineren Wiedervereinigung zusammen.

III. Untersuchungen am Wechselstromabreißbogen

1. Der Abreißbogen im allgemeinen

Neben dem Funken hat neuerdings auch der Abreißbogen, der in der Spektroskopie bisher in der Form des Trembleurs häufig verwendet wurde¹⁾, Eingang gefunden. Da aber die periodische Zündung

1) A.A. Michelson, Astr. Journ. 2. S. 251. 1895; A. Perot u. Ch. Fabry 1900. E. Back u. A. Landé, Zeemaneffekt und Multiplettstruktur der Spektrallinien. S. 122. Berlin 1925 oder E. Back, Ann. d. Phys. [4] 70. S. 333. 1923. Für die quantitative Analyse: Walther Gerlach u. Werner Gerlach, Die chemische Emissionsspektralanalyse. II. Teil. Leipzig 1933.

des Abreißbogens durch Oxydation gestört wird, wurde in der vorliegenden Arbeit, analog zur Funkenmethode, ein nur einmal zündender Abreißbogen mit so großer Stromstärke erzeugt, daß er lichtstark genug zur Erzeugung eines Spektrums war. Die Elektroden mußten aber bei Gleichstromabreißbogen mit diesen Stromstärken sehr weit auseinander bewegt werden, um einen Übergang in den kontinuierlich brennenden Lichtbogen zu verhindern.

Analog den Feddersenschen Aufnahmen des Funkens wurde auch der Abreißbogen mit in diesem Fall bedeutend geringerer Umlaufszahl (25 Umdrehungen pro Sekunde) photographiert. Dabei wurde festgestellt, daß die Zeitdauer des Brennens bis zum Abreißen, auch für kleine Stromstärken, sehr starken Schwankungen unterworfen war, die in der Größenordnung von 100% lagen. Gleichzeitige oszillographische Aufnahmen der Strom- und Spannungskurven bestätigten diese Erfahrung, die also keine quantitative Arbeit mit dieser Form der Lichtquelle zuließ.

2. Anordnung zur Erzeugung des Wechselstromabreißbogens

Eine oszillographische Beobachtung von K. Gaulrapp¹⁾ zeigte, daß der in der Halbwelle des Wechselstromes gezündete Abreißbogen zwischen Metallelektroden genau bei dem Nulldurchgang des Stromes erlosch. Diese Erscheinung wurde dazu benutzt, gleichlang dauernde Abreißbogen zu erzeugen. Zu diesem Zweck wurde eine besondere Schaltung angewendet. Diese bestand aus vier Kreisen, nämlich dem Bogenstromkreis, der Stromzuleitung zum Synchronmotor, einem verzweigten Magnetkreis und einem Kreis zur Prüfung der Polarität des Abreißbogens.

Im Bogenstromkreis (Fig. 6, rechts), der bis zu 90 Amp. aufnehmen konnte, lag außer der Abreißbogenapparatur *B* ein Regulierwiderstand *R* und ein Starkstromamperemeter *A*₁.

Der Synchronmotor (Fig. 6, Mitte), der eine verstellbare Kontaktscheibe *K* trug, lag an denselben Spannungsklemmen *V* wie der Bogenstromkreis, nämlich 110 Volt Wechselspannung. Die mit dem Strom im Bogenkreis synchron rotierende Kontaktscheibe *K* trug einen schmalen eingelegten Metallstreifen, der bei einer Umlaufgeschwindigkeit von 1500 Umdrehungen pro Minute an zwei feststehenden Kohlebürsten und zeitlich an immer der gleichen Stelle jeder zweiten Wechselstromperiode Kontakt machte. Die Kontaktzeiten dauerten etwa $\frac{1}{10000}$ Sek.

Der Gleichstromkreis, in dem der Abreißmagnet *M* lag (Fig. 6, Mitte), verzweigte sich in einen Teil *a*, der direkt über einen Regulier-

1) K. Gaulrapp, *Ann. d. Phys.*, im Druck.

widerstand zum Magnet führte und dessen Stromstärke gerade so hoch eingestellt wurde, daß schon eine geringe Erhöhung den Elektrodentrennmechanismus (vgl. Kap. I, Abschn. 1, S. 626) betätigen konnte, und in einen anderen Zweig *b*, der über den rotierenden Kontakt *K*, einen Taster *T* und einen kleinen selbstinduktionslosen Widerstand ebenfalls zum Magnet *M* führte. War der Kreis *a* eingeschaltet, so lieferte ein kurzer Kontakt (etwa $\frac{1}{28}$ Sek.) mit dem

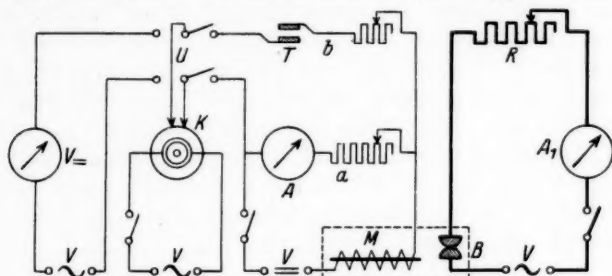


Fig. 6. Schaltungsschema des Wechselstromabreißbogens.

V Spannungsklemmen; *K* Kontaktscheibe; *U* Umschalter; *T* Taster;
A Amperemeter; *M* Elektromagnet; *R* Widerstand; *B* Abreißbogen

Taster *T* im Augenblick eines in diese Zeit fallenden periodischen Kontaktes *K* einen weit überdimensionierten Zusatzstromimpuls, der den Trennmechanismus sofort auslöste. Die Kontaktscheibe *K* konnte für eine bestimmte Stelle der Stromperiode eingestellt werden.

Um die Polarität der Elektroden beim Zünden des Bogens feststellen zu können, konnte die Wechselspannung der Klemmen V_{\sim} des Bogenkreises durch einen Umschalter *U* über die Kontaktscheibe auf ein stark gedämpftes Gleichspannungsmeßinstrument (Fig. 6, links) geleitet werden, das für jede Scheibenstellung die Polarität der Wechselstromhalbwelle in dem Augenblick des Zündens anzeigte, vorausgesetzt, daß keine Selbstinduktion und daher auch kein Phasenunterschied zwischen Strom und Spannung vorhanden war. Wurden die Instrumentausschläge für verschiedene Stellwinkel der Kontaktscheibe aufgetragen, so ergab sich eine Sinuskurve. Aber wegen der mechanischen Verzögerung durch die Trägheit des Trennmechanismus wurden die Elektroden eine bestimmte Zeit später getrennt, als es der Ausschlag für den Einstellwinkel erwarten ließ. Die Kontaktscheibe mußte also um einen kleinen Winkel voraus eingestellt werden. Diese Korrektion bzw. die Verzögerungszeit des Trennmechanismus war vollkommen konstant und betrug ungefähr $\frac{1}{6}$ der Wechselstromperiode. Die Winkelskala der Stellscheibe wurde daher direkt in Maßzahlen der Bogendauer geeicht.

3. Kontrolle der Funktion des Wechselstromabreißbogens

Mit Hilfe dieser Apparatur wurde nun die Arbeitsweise des Wechselstromabreißbogens geprüft. Hierzu diente ein Oszillograph mit photographischer Registrierung, dessen Trommel 25 Umdrehungen pro Sekunde machte.

Allgemein war für den Gleichstromabreißbogen bekannt, daß das Verhältnis der Bogenstromstärke zur Kurzschlußstromstärke i_B/i mit zunehmender Klemmenspannung zunächst ansteigt und sich dann oberhalb der Spannung von etwa 80 Volt dem Wert 1 nähert. Außerdem war die Charakteristik des Gleichstromabreißbogens bekannt. Nach ihr nimmt die Spannung V_B am Bogen mit zunehmender Bogenstromstärke i_B ab und nähert sich bei großen Stromstärken, etwa oberhalb 10 Amp., einem konstanten Endwert von etwa 10 Volt. Infolgedessen war bei den hier verwendeten Stromstärken (von 10—90 Amp.) die Bogenspannung praktisch unabhängig von der Stromstärke.

Fig. 7a zeigt die Skizze einer oszillographischen Aufnahme der Strom- und Spannungskurve für einen nahezu selbstinduktionsfreien

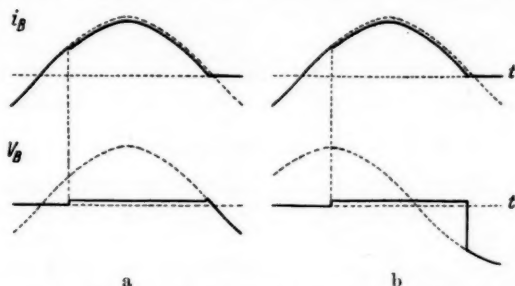


Fig. 7. Strom- und Spannungsverlauf während des Wechselstromabreißbogens.

a) Ohne Selbstinduktion; b) Mit Selbstinduktion.

i_B Bogenstromstärke; V_B Spannung am Bogen; t Zeit

Stromkreis, Fig. 7b zeigt dieselben Kurven, wenn vor den Abreißbogen eine Drossel geschaltet war. Die effektive Spannung betrug 80 Volt. Bei dieser Spannung ist die Bogenstromstärke noch etwas kleiner als die Kurzschlußstromstärke (gestrichelte Linie), bei der im allgemeinen verwendeten Spannung von 110 Volt dagegen fiel die Bogenstromkurve vollkommen mit der Kurve des Kurzschlußstromes zusammen, d. h. die bei Gleichstrom beobachtete Näherung des Wertes i_B/i gegen 1 für größere Spannungen traf auch für Wechselstrom zu. Eine Selbstinduktion (Fig. 7b) machte sich nur durch eine Phasenverschiebung bemerkbar, hatte aber scheinbar

keinen Einfluß auf den Charakter des Bogens. Die Bogenspannung war unabhängig vom Verlauf der Klemmenspannung und konnte als konstant angesehen werden. Ihr Wert betrug 10—12 Volt.

An Hand vieler Vergleichsaufnahmen auf rotierenden Bildstreifen wurde die Arbeitsgenauigkeit des Trennmechanismus, also die Konstanz der Bogenzeitdauer geprüft und nach Ausarbeitung des Trennmechanismus eine sehr gute Gleichmäßigkeit festgestellt. Ein Wiederzünden des Abreibbogens nach dem Nulldurchgang des Stromes trat bei Metallelektroden auch bei den größten benutzten Stromstärken nicht ein.

4. Spektroskopische Untersuchungen des Wechselstromabreibbogens

Die spektroskopischen Untersuchungen des Abreibbogens wurden in Analogie zu den Untersuchungen des Einzelfunkens durchgeführt. Zunächst mußte die oben festgestellte Gleichmäßigkeit mehrerer Abreibbogen auch spektroskopisch geprüft werden. Die unter gleichen Bedingungen aufgenommenen Spektren aller untersuchten Elemente waren sehr gut reproduzierbar, obwohl die Genauigkeit dieser Lichtquelle wegen ihrer großen Empfindlichkeit gegenüber allen Veränderungen der Entladungsbedingungen (vgl. die folgenden Versuche) oft ein wenig hinter der Funkengenauigkeit zurückstand. Sehr *ungleichmäßige* Abreibbogen entstanden zwischen *Kupferelektroden*.

a) Elektrische Bedingungen

Da die Selbstinduktion keinen Einfluß auf den Bogencharakter hatte und die Bogenspannung bei den in Frage kommenden Stromstärken als unabhängig von der Stromstärke angenommen werden kann, ist die Entladungsenergie im Wechselstromabreibbogen also nur von dem zeitlichen Stromintegral abhängig. Dieses ist für $i_B = i$

$$E = V_B \int_{t_1}^{t_2} i dt.$$

Ist i_e die effektive Wechselstromstärke, so wird $i = \sqrt{2} i_e \sin 2\pi n t$ und

$$E = \frac{\sqrt{2}}{2\pi n} V_B i_e (\cos 2\pi n t_1 - \cos 2\pi n t_2).$$

Mit den Werten für die Zeitpunkte t_1 und t_2 des Zündens bzw. Abreibens $t_1 = \frac{1}{8n}$ bzw. $t_2 = \frac{1}{2n}$ folgt

$$E = \frac{(1 + \sqrt{2})}{2\pi n} V_B i_e.$$

Bei konstanter Zündungszeit kommt also nur die effektive Stromstärke als Variable der Energie in Betracht. Fig. 8 zeigt den Verlauf der relativen Intensitäten der Hauptlinien des Elementes Aluminium in Abhängigkeit von der Entladungsenergie bzw. der Stromstärke. Die Einheit der Ordinate ist für alle Linien ihre Intensität bei der effektiven Stromstärke 28 Amp. und die Einheit der Abszisse die effektive Stromstärke. Dieser Einheit der Abszisse entspricht für den Wert $V_B = 10$ Volt und die Frequenz $n = 50 \text{ sec}^{-1}$ nach der abgeleiteten Gleichung die errechnete Energie 0,077 Wattsek. oder Joule und der Ordinateneinheit die Intensität bei 2,16 Joule. Die beim Abreißbogen untersuchte Energie beträgt also weniger als ein Zehntel der Energie des Einzelfunkens. Der Vergleich der Figg. 4 und 8 zeigt die größere relative Energieempfindlichkeit des Abreiß-

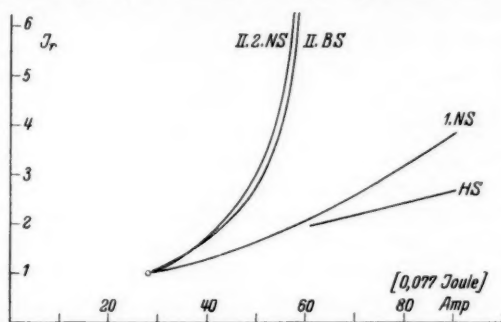


Fig. 8. Energieabhängigkeit der Spektrallinien beim Abreißbogen für Al.
I, Relative Intensität

bogens gegenüber dem Einzelfunken. Unter relativer Empfindlichkeit sei hier die Änderung der relativen Intensität bei der Energieveränderung um eine Einheit verstanden. Berücksichtigt man die verschiedenen Maßstäbe der beiden Figuren und die Wahl der Ordinateneinheiten bei verschiedenen Energien, so wird die größere Energieempfindlichkeit des Abreißbogens noch augenscheinlicher. Da aber die absolute Intensität der *Bogenlinien* beim Abreißbogen gegenüber dem Einzelfunken der gleichen errechneten Energie bedeutend größer ist, so wird die absolute Intensitätsänderung für ein bestimmtes Energieintervall beim Abreißbogen erst recht mehrfach größer als beim Funken. Die absoluten Intensitäten der *Funkenlinien* sind im Abreißbogen und im Funken nur bei sehr kleinen Energien größenordnungsmäßig gleich. Bei größeren Energien emittiert der Bogen auch diese Linien stärker als der Funken.

Im einzelnen zeigt die Fig. 8 den zunächst schwachen und bei

verstärkter Stromstärke auffallend starken Anstieg der Funkenlinien. Dadurch wird der Charakter des Abreibbogenspektrums bei höherer Stromstärke sehr funkenähnlich. Die Stärke des Anstiegs unterschied sich wieder für alle Linien und Elemente, aber in anderer Weise wie bei der Funkenentladung. Beispielsweise nahm bei Aluminium das 1. Glied der 1. N.S. (3082; 3093 ÅE) stärker zu als das 1. Glied der H.S. (3944; 3962 ÅE). Die Kurve des 2. Gliedes der 2. N.S. (2653; 2660 ÅE) war unregelmäßig (nicht eingezeichnet), stieg aber scheinbar nicht stärker an. Bei Zink fielen die Kurven für das 1. Glied der H.S. (4680; 4722; 4811 ÅE) und für die beiden ersten Glieder der 1. N.S. (3282; 3303; 3346 ÅE) (2756; 2771; 2801 ÅE) praktisch zusammen. Das 2. Glied der 2. N.S. des Zinks (3018; 3036; 3072 ÅE) stieg stärker als diese Linien an. — Die Intensität des kontinuierlichen Untergrundes nahm wie beim Einzelfunken mit zunehmender Entladungsenergie zu.

b) Elektroden

Die Eigenschaften der Elektroden, die den spektralen Charakter beeinflussen, sind beim Abreibbogen wieder der *Abstand*, die *Form*, die *Oberfläche* und die *Polarität*.

Der Elektrodenabstand spielte beim Abreibbogen eine ähnliche Rolle wie beim Funken. Die Schwärzung wuchs mit zunehmendem Abstand stark an. Die genaue Angabe der Kurve ist deswegen nicht sinnvoll, weil der Elektrodenabstand nach dem Trennen erst nach einer bestimmten Zeit den eingestellten Wert erreicht. Der Elektrodenabstand betrug im geöffneten Zustand 2 mm.

Die Elektroden wurden, da der Bogen bei flachen Elektroden in den meisten Fällen an verschiedenen Stellen des Randes einsetzte, ebenso wie beim Funken abgerundet. Hierdurch war die Ansatzstelle des Abreibbogens am besten definiert. Die Elektroden wurden im allgemeinen vor jeder Aufnahme abgedreht.

Beim Abreibbogen in Luft unterschieden sich die Oberflächen der Kathode und der Anode, so daß bei geeigneten Elektroden schnell die Polarität des Bogens festgestellt werden konnte. Besonders bei Kupfer und Silber entstand in Luft an der Kathode ein dunkler Brennfleck, ohne die Rauheit der Oberfläche stark zu verändern, und an der Anode entstanden kleine Schmelzstellen, welche die Oberflächenrauheit, aber nur wenig die Farbe veränderten. Eine Wasserstoffatmosphäre hatte bei der Bogenentladung eine andere Wirkung auf die Elektrodenoberfläche als bei der Funkenentladung. So wurde z. B. die Oberfläche von Magnesium beim Abreibbogen schwarz, während sie beim Funken metallglänzend blieb.

Ein Einfluß verschiedener Polarität ließ sich beim Abreißbogen durch zwei Elektroden verschiedener Elemente deutlich feststellen. Dieser Polaritätseffekt, der bei der gewöhnlichen Verwendung zweier gleicher Elektroden nicht störend war, zeigte am auffallendsten den verschiedenen Ursprung der Funkenlinien und der Bogenlinien. In den überlagerten Spektren der beiden Elemente waren die Funkenlinien des Kathodenelementes bedeutend verstärkt, während sie beim Anodenelement unterdrückt wurden. Die Intensität dieser Funkenlinien des Kathodenelementes war fast genau so groß wie die Intensität, die bei beiden aus dem gleichen Material bestehenden Elektroden vorhanden war, ein Beweis für die hauptsächlichste Entstehung dieser Linien vor der Kathode. Abweichungen nach kleineren und auch größeren Intensitätswerten ließen sich durch die oft sehr verschieden starke Verdampfung der beiden ungleichartigen Elektroden erklären. Bei je einer Aufnahme vor und nach dem Umpolen zweier verschiedener Elektroden wurden also die Intensität und der Spektralcharakter der überlagerten Spektren in auffälliger Weise verändert. Die Reproduzierbarkeit der Spektren wurde bei Elektroden zweier verschiedener Elemente etwas gestört, was wahrscheinlich auf die unvollkommene Diffusion der Dämpfe beider Elemente zurückzuführen ist. Die Bogenlinien waren in den meisten Fällen auch stärker, wenn das betreffende Element Kathode war, besonders bei einer stark verdampfenden Gegenelektrode. Bei einer schwach verdampfenden Gegenelektrode dagegen traten im Spektrum des betreffenden anderen Elementes viel kleinere und zuweilen sogar umgekehrte Intensitätsverhältnisse der von dem Element als Kathode zu den (nach dem Umpolen) von demselben Element als Anode herrührenden Linien auf. Der kontinuierliche Untergrund und die Selbstabsorption waren beim Anodenelement verstärkt.

Auch die Unterdrückung der Funkenlinien bei vorhandener großer Dampfmenge wurde mit Hilfe zweier verschiedener Elektroden an Stelle einer Legierung bestätigt. Bei einer Anode aus Aluminium und einer Kathode aus Blei war bei gleicher Entladungsenergie das Aluminiumspektrum zunächst lichtschwächer als beispielsweise bei der Verwendung einer Silberkathode. Wurde nun aber das Aluminium-Bleispektrum durch stärkere Belichtung so verstärkt, daß die starken Aluminiumbogenlinien mit denselben Linien im Aluminium-Silberspektrum intensitätsgleich waren, so erschienen bei der Verwendung der Silberkathode die Aluminiumfunkenlinien, z. B. 2631; 2816; 3587 ÅE sehr deutlich, während sie bei der Bleikathode praktisch nicht vorhanden waren.

c) Gasfüllung

Wie beim Einzelfunken wurden auch beim Abreißbogen der Einfluß einer Wasserstoffatmosphäre und die Auswirkung einer Luftdruckverminderung auf den spektralen Charakter untersucht.

Der Abreißbogen, der ganz allgemein auf alle Veränderungen der Entladungsbedingungen viel empfindlicher reagierte als der Funken, verstärkte im Wasserstoff die Funkenlinien bedeutend, so daß sie bei einem Vergleich mit einem Spektrum in Luft sofort zu erkennen waren. Außerdem nahm die Schärfe der Funkenlinien zu, die der Bogenlinien aber ab. Jedoch erloschen die Abreißbogen im Wasserstoff schneller als in Luft. Um ein Erlöschen des Bogens vor dem Nulldurchgang des Stromes auszuschließen, mußte die Zündung zur Erzielung gleichmäßiger Spektren erst auf einen Punkt nach der Stromamplitude eingestellt werden.

Aus demselben Grund mußte auch bei vermindertem Luftdruck eine verspätete Zündung gewählt werden. Die allgemeine Linienschärfe nahm wie beim Funken mit zunehmendem Druck ab. Während die Intensität der Bogenlinien wieder mit dem Druck anstieg, zeigten die Funkenlinien ein ganz anderes Verhalten. Ihre Intensitätskurven fielen bei kleinen Drucken mit zunehmendem Druck stark ab, hatten an der Stelle von ungefähr 50 cm Quecksilberdruck ein Minimum und stiegen dann wieder steil an. Bei normalem Luftdruck war die Intensität der Funkenlinien wieder genau so groß wie bei dem Druck von etwa 4 cm Quecksilbersäule.

Die vorliegende Arbeit wurde im Jahre 1934 im Physikalischen Institut der Universität Frankfurt a. M. abgeschlossen.

Herrn Prof. K. W. Meißner sei an dieser Stelle herzlichst gedankt für sein großes Interesse und seine wertvollen Ratschläge.

Frankfurt a. M., Physikalisches Institut der Universität, November 1934.

(Eingegangen 21. Dezember 1935)

Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen

II. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten von Vielkristallen der nichtregulären Systeme

Von D. A. G. Bruggeman

Die Theorie von DK. und Lfk. der Mischkörper aus isotropen (amorphen oder regulären) Substanzen⁵⁾ wird hier ausgedehnt auf die nichtregulären Systeme, wo schon der Vielkristall einer einzigen reinen Substanz den Charakter eines Mischkörpers aufweist. Die Genauigkeit der alten Formeln von Voigt und Andrade-Chalmers wird untersucht, sodann werden neue Formeln abgeleitet für Vielkristalle und Mischkörper verschiedener Strukturen und diese am vorhandenen empirischen Material geprüft. Diese Prüfung ergibt eine gute Bestätigung der neuen Theorie, wobei wiederum einzelne Widersprüche zwischen den vorliegenden Messungen aufgehoben werden.

1. Das Problem

Die Theorie von DK. und Lfk. der Vielkristalle hat sich bis jetzt unabhängig von der entsprechenden Theorie für Mischkörper entwickelt. Am Anfang ist W. Voigt zu nennen, der im II. Anhang seines bekannten Lehrbuchs³⁹⁾ für die Lfk. eines quasiisotropen Vielkristalls, d. h. eines Aggregats aus Kristalliten willkürlicher Form mit allen möglichen Achsenorientierungen regellos zusammengesetzt, die Formel gibt:

$$(1) \quad L_V = \frac{1}{3} (\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3),$$

wo λ_i ($i = 1, 2, 3$) die Haupt-Lfk. des Einkristalls darstellen. Die entsprechende Formel für die DK. lautet

$$(1a) \quad E_V = \frac{1}{3} (\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3).$$

Diese Formeln sind nicht exakt gültig. Die Voigtsche Ableitung beruht auf der Stetigkeit der elektro- (bzw. Wärme-)motorischen Kraft durch die Grenzflächen der Kristallite. Bekanntlich gehen aber nur die tangentiellen Komponenten dieser Kraft stetig durch diese Flächen hindurch, nicht aber die normale Komponente, und die Voigtsche Annahme verstößt gegen die Stetigkeit der normalen Stromkomponenten. Die Formeln (1) und (1a) sind daher nichts weiter als erste Annäherungen für die Lfk. bzw. DK. der Vielkristalle, und zwar ergeben sie, wie ich später zeigen werde, immer zu große Werte. Eine andere Annäherung, von der untern Seite, erhält man durch die reziproke Annahme der Stetigkeit für alle

Komponenten der Stromstärke (bzw. des \mathfrak{D} -Vektors), diese ergibt für den spezifischen Widerstand des quasiisotropen Aggregats

$$(2) \quad R_r = \frac{1}{3}(\varrho_1 + \varrho_2 + \varrho_3),$$

im elektrostatischen Problem

$$(2a) \quad \frac{1}{E_r} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{\epsilon_1} + \frac{1}{\epsilon_2} + \frac{1}{\epsilon_3} \right).$$

Die Formeln (1) und (2) stimmen überein mit den Wiener-schen Grenzformeln aus dem I. Teil dieser Arbeit für einen Mischkörper aus drei Lamellentypen mit gleichem Volumanteil, jeder Typus gekennzeichnet durch die Orientierung seiner Hauptachsen in der Lamellennormale und zwei festen dazu senkrechten Richtungen in einer der drei möglichen Lagen. Die L -Werte der Gl. (1) und (2) sind das Wienersche L_p bzw. L_s , die Lfk. in einem lamellaren Mischkörper parallel bzw. senkrecht zur Lamellenebene, nach dem Wienerschen Satz (a. a. O., S. 637) stellen sie die Extremwerte der Lfk. für ein willkürliches Gemisch aus Körnern mit diesen drei Achsenorientierungen in gleicher Häufigkeit dar. Im 3. Abschnitt dieser Arbeit werde ich zeigen, daß für ein Lamellenaggregat, wo statt dieser drei Vorzugsorientierungen alle möglichen Achsenlagen in gleicher Häufigkeit auftreten, die Extremwerte zwischen den beiden vorigen liegen, aber viel enger beisammen. Bei kleinen Unterschieden der drei Hauptlfk. ergeben die Formeln (1) und (2) gute Annäherungen, für größere Unterschiede zwischen den λ_i ist die Annäherung ungenügend.

Nach dem Jahre 1910 ist unser Problem so viel ich weiß nur noch einmal behandelt, nämlich im Jahre 1932 von Andrade und Chalmers¹⁾. Diese Autoren beschränken sich auf die optisch einachsigen Kristallsysteme. Sie denken sich den Vielkristall als ein Aggregat aus gleichen Kuben mit parallelen Ebenen und allen möglichen Achsenorientierungen und betrachten die Kuben jeder einzelnen Schicht als parallel geschaltet mit einer ebenen Äquipotentialfläche. Diese Annahme sollte zur Voigtschen Formel führen. Statt der Aggregatslfk. L schreiben sie den reziproken spezifischen Widerstand $1/R$, für die Lfk. im Einzelkristall ebenso $\frac{1}{\varrho_{||} \cos^2 \varphi + \varrho_{\perp} \sin^2 \varphi}$, das erste mit Recht, das zweite aber zu Unrecht, da bekanntlich in einer willkürlichen Richtung im nichtregulären Kristall Lfk. und spezifischer Widerstand nicht zueinander reziprok sind. Die Formel von Andrade und Chalmers

$$(3) \quad \frac{1}{R} \int_0^{\frac{1}{2}\pi} \frac{\sin \varphi \, d\varphi}{\varrho_{||} \cos^2 \varphi + \varrho_{\perp} \sin^2 \varphi}$$

steht also theoretisch hinter der Voigtschen Formel zurück. Praktisch fanden Andrade und Chalmers ihre Formel bestätigt bei Cadmium: aus den Einkristall-Widerständen von Grüneisen und Goens²⁰⁾ erhielten sie für den spezifischen Widerstand des isotropen Vielkristalls $6,94 \cdot 10^{-6}$, in guter Übereinstimmung mit dem von ihnen gemessenen Wert $6,96 \cdot 10^{-6}$. Dies dürfte aber kaum als eine Bestätigung ihrer Formel gelten, denn erstens haben die Autoren die Isotropie ihres Vielkristalls nicht nachgewiesen und zweitens liefern bei der geringen elektrischen Anisotropie des Cd-Einkristalls $\left(\frac{\varrho_{||}}{\varrho_{\perp}} \sim 1,2\right)$ die verschiedenen Annäherungsformeln fast genau dieselben Werte, so würde die reziproke Voigtsche Formel (2) $R = 6,96 \cdot 10^{-6}$ ergeben und also formell noch besser stimmen als die Gleichung von Andrade und Chalmers. Zur schärferen Prüfung des letzteren brauchen wir Material mit größerer Anisotropie des Einkristalls. Diese Prüfung wird zeigen, daß die Formel (3) einen untern Annäherungswert ergibt, mit einer Abweichung, merklich kleiner als (1), etwa halb so groß als (2), praktisch also besser als die Voigtsche Formel, aber bei großer Anisotropie noch ungenügend (vgl. Tab. 1 im 3. Abschnitt) — das Problem erscheint also durch die Untersuchung von Andrade und Chalmers noch nicht endgültig gelöst.

Im folgenden wird diese Lösung versucht, ausgehend von den wirklichen Grenzbedingungen an den Oberflächen der Kristallite.

2. Exakte Berechnung der DK. (Lfk.) für zwei einfache Aggregate

Im I. Teil dieser Arbeit habe ich⁵⁾ Formeln für die DK. und die Lfk. isotroper körniger Mischkörper aus einigen einfachen, exakt bewiesenen Grundformeln, der Rayleighschen Kugelformel und den Wienerschen Grenzformeln für Lamellenaggregate, abgeleitet. Im vorliegenden Fall sollen analoge Ausgangsformeln erst aufgefunden werden; dies ist das Ziel dieses Abschnitts. Ich benutze im folgenden die elektrostatischen Vektoren \mathfrak{D} und \mathfrak{E} und die dielektrischen Hauptkonstanten ϵ_i ; die Formeln für das Leitungsproblem ergeben sich, wenn man diese Größen bzw. durch J , \mathfrak{E} und λ_i ersetzt.

a) Kristallkugeln, eingestreut in ein isotropes Medium

In ein isotropes Dielektrikum mit einer DK. $= \epsilon$ sind Kugeln aus (nichtregulär) kristallisierter Substanz dünn eingestreut, ihr Volumanteil beträgt δ , die Haupt-DK. der eingestreuten Substanz sind $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$. Das Aggregat hat makroskopisch den Charakter eines Kristalls mit den Hauptachsen parallel denen der Kugeln. Es

gelten dann für die Kugeln in einem homogenen Feld mit den Komponenten \mathfrak{E}_i (vgl. Voigt, a. a. O., S. 438)

$$\mathfrak{D}_i = \varepsilon \cdot \left(\mathfrak{E}_i + 3 \frac{\varepsilon_i - \varepsilon}{\varepsilon_i + 2\varepsilon} \mathfrak{E}_i \right),$$

für das übrige Feld

$$\mathfrak{D}_i = \varepsilon \mathfrak{E}_i,$$

für den Mischkörper ist also der Mittelwert des Vektors \mathfrak{D} :

$$\bar{\mathfrak{D}}_i = \varepsilon \mathfrak{E}_i \left(1 + 3\delta \frac{\varepsilon_i - \varepsilon}{\varepsilon_i + 2\varepsilon} \right)$$

und mit Vernachlässigung höherer Ordnungen:

$$(4) \quad \frac{E_i - \varepsilon}{E_i + 2\varepsilon} = \delta \frac{\varepsilon_i - \varepsilon}{\varepsilon_i + 2\varepsilon}.$$

Die drei Werte E_i sind die Haupt-DK. des einfachen Einstreuungsaggregats; für $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3$ gehen die Gl. (4) über in die Rayleighsche Gl. (2) des I. Teils dieser Arbeit.

b) Das Lamellenaggregat mit regelloser Verteilung der Achsenorientierungen

Wir denken uns ein Paket vieler sehr dünner Lamellen aus kristallisierter Substanz mit den Haupt-DK. $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$, wo in den Lamellen alle möglichen Achsenorientierungen, regellos verteilt und gleich häufig auftreten. Im Aggregat wählen wir das raumfeste Koordinatensystem $\mathfrak{X} \mathfrak{Y} \mathfrak{Z}$ mit der \mathfrak{Z} -Achse in der Lamellennormale; die Hauptachsen in der Einzellamelle werden mit X, Y, Z bezeichnet, ihre Lagen festgelegt durch das Transformationsschema

$$(5) \quad \begin{array}{c|ccc} & \mathfrak{X} & \mathfrak{Y} & \mathfrak{Z} \\ \hline X & a_1 & a_2 & a_3 \\ Y & b_1 & b_2 & b_3 \\ Z & c_1 & c_2 & c_3 \end{array}.$$

Im Aggregat haben $\mathfrak{E}_x, \mathfrak{E}_y$ und \mathfrak{D}_z feste Werte (bzw. $\mathfrak{E}_1, \mathfrak{E}_2, \mathfrak{D}_3$), die anderen drei Komponenten $\mathfrak{E}_z, \mathfrak{D}_x$ und \mathfrak{D}_y haben in jeder Lamelle ihre eignen Werte (\mathfrak{E}_3 usw.), durch die Lage der Hauptachsen bestimmt, in Teilpaketen des Aggregats (aus vielen Lamellen gebildet) schon wieder feste Mittelwerte. Das Aggregat hat makroskopisch den Charakter eines optisch einachsigen Kristalls mit den Haupt-DK. E_p, E_p, E_s .

Wir wählen im allgemeinen die Indizes der Haupt-DK. so, daß

$$\varepsilon_2 \geq \varepsilon_1 \geq \varepsilon_3$$

ist, es lassen sich die Haupt-DK. dann schreiben

$$(6) \quad \begin{cases} \epsilon_1 = \epsilon, \\ \epsilon_2 = \epsilon(1 + \sigma), \\ \epsilon_3 = \epsilon(1 - \tau) \end{cases}$$

mit

$$(6a) \quad \sigma \geq 0, \quad 1 \geq \tau \geq 0.$$

Für die freie Energie φ pro Volumeinheit in der Einzel-lamelle gilt:

$$(7) \quad 2\varphi = \epsilon(\mathfrak{E}^2 + \sigma \mathfrak{E}_y^2 - \tau \mathfrak{E}_z^2),$$

also nach Transformierung auf das $\mathfrak{X}\mathfrak{Y}\mathfrak{Z}$ -System:

$$(8) \quad \begin{cases} 2\varphi = \sum \epsilon_{ii} \mathfrak{E}_i^2 + 2 \sum \epsilon_{ik} \mathfrak{E}_i \mathfrak{E}_k \\ (i, k = 1, 2, 3; \quad i \neq k) \end{cases}$$

mit den Beziehungen:

$$(9) \quad \begin{cases} \epsilon_{ii} = \epsilon(1 + \sigma b_i^2 - \tau c_i^2), \\ \epsilon_{ik} = \epsilon(\sigma b_i b_k - \tau c_i c_k). \end{cases}$$

In Gl. (8) behalten wir von den drei \mathfrak{E} -Komponenten nur die zwei konstanten, \mathfrak{E}_1 und \mathfrak{E}_2 ; \mathfrak{E}_3 drücken wir in diesen beiden und \mathfrak{D}_3 durch die Gleichung

$$(10) \quad \mathfrak{D}_3 = \epsilon_{13} \mathfrak{E}_1 + \epsilon_{23} \mathfrak{E}_2 + \epsilon_{33} \mathfrak{E}_3$$

aus. So erhalten wir für die freie Energie der Einzellamelle:

$$(11) \quad \begin{cases} 2\varphi = \frac{1}{\epsilon_{33}} [(\epsilon_{11} \epsilon_{33} - \epsilon_{13}^2) \mathfrak{E}_1^2 + (\epsilon_{22} \epsilon_{33} - \epsilon_{23}^2) \mathfrak{E}_2^2 \\ + 2(\epsilon_{12} \epsilon_{33} - \epsilon_{13} \epsilon_{23}) \mathfrak{E}_1 \mathfrak{E}_2 + \mathfrak{D}_3^2]. \end{cases}$$

Durch Mittelung über alle Achsenorientierungen erhalten wir für die mittlere freie Energie des Lamellenpakets

$$(12) \quad 2\bar{\varphi} = E_p (\mathfrak{E}_1^2 + \mathfrak{E}_2^2) + \frac{1}{E_s} \mathfrak{D}_3^2,$$

wo die Haupt-DK. des Aggregats bestimmt sind durch

$$(13) \quad \begin{cases} E_p = \overline{\epsilon_{11} - \frac{\epsilon_{13}^2}{\epsilon_{33}}}, \\ \frac{1}{E_s} = \frac{1}{\epsilon_{33}}, \end{cases}$$

während $\overline{\epsilon_{12} - \frac{\epsilon_{13} \epsilon_{23}}{\epsilon_{33}}} = 0$, wie sich leicht nachrechnen läßt.

Eintragen der Werte (9) in die Gl. (13) ergibt für die Haupt-DK. des Lamellenpakets mit regelloser Verteilung der Achsenorientierungen:

$$(14) \quad E_p = \frac{1}{2} \varepsilon \left[1 - \tau + \int_0^1 \frac{1 + \sigma - \tau(\sigma + \tau) c_3^2}{\sqrt{(1 - \tau c_3^2)[1 + \sigma - (\sigma + \tau) c_3^2]}} d c_3 \right],$$

$$(15) \quad \frac{1}{E_s} = \frac{1}{\varepsilon} \int_0^1 \frac{d c_3}{\sqrt{(1 - \tau c_3^2)[1 + \sigma - (\sigma + \tau) c_3^2]}}.$$

Diese Formeln gelten für jedes Kristallsystem. Für das reguläre System ergeben sie das triviale Resultat $E_p = E_s = \varepsilon$. Interessanter ist das Ergebnis für optisch einachsige Kristalle. Hat der Einkristall seine *maximale DK. in der optischen Hauptachse*, so wird $\sigma > 0$, $\tau = 0$ und die Gl. (14) und (15) ergeben:

$$(14a) \quad E_p = \frac{1}{2} \varepsilon \left(1 + \frac{1 + \sigma}{\sqrt{\sigma}} \arctg \sqrt{\sigma} \right),$$

$$(15a) \quad \frac{1}{E_s} = \frac{\arctg \sqrt{\sigma}}{\varepsilon \sqrt{\sigma}};$$

ist dagegen die DK. *minimal in der optischen Hauptachse*, so wird $\sigma = 0$, $\tau > 0$ und wir erhalten

$$(14b) \quad E_p = \frac{1}{2} \varepsilon \left[1 + \frac{1 - \tau}{2\sqrt{\tau}} \log \frac{1 + \sqrt{\tau}}{1 - \sqrt{\tau}} \right],$$

$$(15b) \quad \frac{1}{E_s} = \frac{1}{2\varepsilon\sqrt{\tau}} \log \frac{1 + \sqrt{\tau}}{1 - \sqrt{\tau}}.$$

Die Formeln (14) und (15) ergeben die Wienerschen Grenzwerte für Aggregate aller möglichen Körnerformen bei regelloser Verteilung der Achsenorientierungen.

3. DK. (Lfk.) der verschiedenen quasiisotropen Vielkristalle

Auf den Formeln des vorhergehenden Abschnitts beruht die Berechnung der DK. (bzw. Lfk.) von Aggregaten aus Kristalliten, wo die Lagen der Hauptachsen wie der Grenzflächen regellos verteilt sind. Wir gehen aus von den Annahmen α) bis δ) des I. Teils dieser Arbeit (a. a. O., S. 641): *Homogenität, Kleinheit, Ungeordnetheit und Gleichwertigkeit der Elemente*; beim Problem der Leitfähigkeit muß noch Annahme ε) *des festen Zusammenschließens* ohne isolierende Zwischensubstanz hinzugezogen werden. Anwendung der Grundsätze I—IV dieser Arbeit liefert dann die DK. (Lfk.) für zwei extreme quasiisotrope Aggregate und somit Extremwerte für alle möglichen derartigen Aggregate.

a) Das quasiisotrope Kugelaggregat

Der Vielkristall besteht aus kugelförmigen Kristalliten aller möglichen Achsenorientierungen, regellos gemischt in gleicher Häufigkeit und mit verschwindend wenig Bindesubstanz. Dieses Aggregat läßt sich aufbauen durch Kugeleinstreuungen mit sehr kleinen gleichen Volumanteilen $\delta' = \delta'' = \delta''' = \dots$, deren Summe den kleinen Wert δ_1 beträgt, in ein isotropes Medium mit der DK. $= E$ des vollendeten Kugelaggregats und Wiederholung solcher Reihen von Teileinstreuungen, bis das Aggregat vollendet ist: alle Kugeln der einzelnen Teileinstreuung haben dieselbe Achsenorientierung, festgelegt durch (5), bei den verschiedenen Teileinstreuungen derselben Reihe treten alle möglichen Achsenorientierungen, regellos verteilt und gleich häufig, auf. Es gilt dann für die erste Einstreuung nach (4):

$$\frac{E'_i - E}{E'_i + 2E} = \delta' \frac{E_i - E}{E_i + 2E},$$

oder nach Auflösung:

$$E'_i = E \frac{1 + 2\delta' \frac{E_i - E}{E_i + 2E}}{1 - \delta' \frac{E_i - E}{E_i + 2E}}$$

und mit Vernachlässigung höherer Ordnungen:

$$(16) \quad E'_i = E \left[1 + 3\delta' \frac{E_i - E}{E_i + 2E} \right].$$

Daraus folgt nach Transformierung auf $\mathfrak{X}, \mathfrak{Y}, \mathfrak{Z}$:

$$E'_{11} = E \left[1 + 3a_1^2 \delta' \frac{E_1 - E}{E_1 + 2E} + 3b_1^2 \delta' \frac{E_2 - E}{E_2 + 2E} + 3c_1^2 \delta' \frac{E_3 - E}{E_3 + 2E} \right],$$

$$E'_{12} = E \left[3a_1 a_2 \delta' \frac{E_1 - E}{E_1 + 2E} + 2b_1 b_2 \delta' \frac{E_2 - E}{E_2 + 2E} + 2c_1 c_2 \delta' \frac{E_3 - E}{E_3 + 2E} \right].$$

Nach Grundsatz II gelten analoge Gleichungen für die weiteren Teileinstreuungen δ'', δ''' usw., wobei das E jedesmal den nach den vorigen Einstreuungen erreichten Wert annimmt; durch Vernachlässigung höherer Ordnungen und Summierung über alle Teileinstreuungen erhalten wir für die DK. am Ende der ersten Einstreuungsreihe:

$$(17) \quad \begin{cases} E_{11} = E_{22} = E_{33} = E \left[1 + \delta_1 \left\{ \frac{E_1 - E}{E_1 + 2E} + \frac{E_2 - E}{E_2 + 2E} + \frac{E_3 - E}{E_3 + 2E} \right\} \right], \\ E_{23} = E_{31} = E_{12} = 0. \end{cases}$$

Das Aggregat ist jetzt wieder quasiisotrop und die Anfangs-DK. ist wieder hergestellt, es wird also $E_{11} = E_{22} = E_{33} = E$ und für die

DK. des *quasiisotropen Kugelaggregats*, die wir weiter mit E_k bezeichnen, gilt die Formel:

$$(18) \quad \frac{\varepsilon_1 - E_k}{\varepsilon_1 + 2E_k} + \frac{\varepsilon_2 - E_k}{\varepsilon_2 + 2E_k} + \frac{\varepsilon_3 - E_k}{\varepsilon_3 + 2E_k} = 0$$

oder auch

$$(19) \quad 4E_k^3 - E_k(\varepsilon_2\varepsilon_3 + \varepsilon_3\varepsilon_1 + \varepsilon_1\varepsilon_2) - \varepsilon_1\varepsilon_2\varepsilon_3 = 0.$$

Für die optisch einachsigen Kristallsysteme vereinfacht sich diese Formel:

bei *maximaler DK. in der Hauptachse zu*:

$$4E_k^3 - E_k[\varepsilon^2 + 2\varepsilon(1 + \sigma)] - \varepsilon^2(1 + \sigma) = 0$$

mit der einzigen positiven Lösung

$$(19a) \quad E_k = \frac{1}{4}\varepsilon(1 + \sqrt{9 + 8\sigma});$$

bei *minimaler DK. in der Hauptachse zu*

$$4E_k^3 - E_k[\varepsilon^2 + 2\varepsilon(1 - \tau)] - \varepsilon^2(1 - \tau) = 0$$

mit der einzigen positiven Lösung

$$(19b) \quad E_k = \frac{1}{4}\varepsilon(1 + \sqrt{9 - 8\tau}).$$

b) Das quasiisotrope Lamellenaggregat

Das Aggregat besteht bis auf einen verschwindenden Rest aus lamellaren Kristalliten aller möglichen Lagen in gleicher Häufigkeit; zu jeder Lamellenlage gehören noch sehr viele Kristallite aller möglichen Achsenorientierungen in gleicher Häufigkeit. Die Methode des I. Teiles (a. a. O., S. 652) läßt sich ungeändert anwenden, *die DK. des isotropen Lamellenaggregats* wird also bestimmt durch die Formel

$$(20) \quad E_t = \frac{1}{2}[-E_s + \sqrt{E_s(8E_p + E_s)}],$$

wo E_p und E_s bestimmt sind durch die Gl. (14) und (15), bei einachsigen Kristallen durch (14a) und (15a) oder (14b) und (15b).

c) Das quasiisotrope Körneraggregat

Hier liegt die DK. irgendwo zwischen den Extremwerten E_k und E_t . Beim dreidimensionalen Mischkörper zweier Substanzen des I. Teils lagen E_k und E_t zwischen den Grenzwerten E_p und E_s und nach Satz VII (a. a. O., S. 655) war $E_k = E_t$ für ein bestimmtes Mischungsverhältnis $\delta_1 : \delta_2$ zwischen $\frac{1}{3}$ und $\frac{1}{2}$. Jetzt zählt der Mischkörper sehr viele Achsenorientierungen in gleicher Zahl, es läßt sich erwarten, daß E_k und E_t wiederum zwischen E_p und E_s liegen und wenig voneinander verschieden sind. Diese Erwartung wird für den einachsigen Kristall mit kleiner Anisotropie bestätigt durch die Reihenentwicklung nach σ oder τ . Die Entwicklungen für E_k und E_p ,

E_p und E_s sowie für die älteren Annäherungswerte E_V , E_r und E_A der Gl. (1)–(3) lauten für den σ -Fall (max. DK. in der Hauptachse)

$$(21) \quad \left\{ \begin{array}{l} E_V = \varepsilon \left[1 + \frac{1}{3} \sigma \right] \\ E_p = \varepsilon \left[1 + \frac{1}{3} \sigma - \frac{9}{135} \sigma^2 \dots \right] \\ E_k = \varepsilon \left[1 + \frac{1}{3} \sigma - \frac{10}{135} \sigma^2 \dots \right] \\ E_t = \varepsilon \left[1 + \frac{1}{3} \sigma - \frac{10}{135} \sigma^2 \dots \right] \\ E_s = \varepsilon \left[1 + \frac{1}{3} \sigma - \frac{12}{135} \sigma^2 \dots \right] \\ E_A = \varepsilon \left[1 + \frac{1}{3} \sigma - \frac{18}{135} \sigma^2 \dots \right] \\ E_r = \varepsilon \left[1 + \frac{1}{3} \sigma - \frac{30}{135} \sigma^2 \dots \right] \end{array} \right.$$

Die zwei Extremwerte E_k und E_t für das isotrope Körneraggregat liegen so nahe beisammen, daß sie noch in zweiter Annäherung gleich sind, auch bei größerer Anisotropie der Einkristalle bleibt der Unterschied gering und hat die Form der Kristallite also wenig Einfluß auf die DK. Die Rechnung ergibt, daß für den σ -Fall E_t , für den τ -Fall (negatives σ) E_k der größere Extremwert ist. Für die größten Anisotropien, die bis jetzt gefunden sind (ausgenommen Seignettesalz), sind die Annäherungswerte E_p und E_s schon wenig genau (Abweichungen bis 3%), die Formeln von Voigt und Andrade-Chalmers ganz ungenügend (Abweichungen bzw. +33% und -16%). Die Rechnungsergebnisse sind zusammengestellt in Tab. 1.

Tabelle 1

DK. quasiisotroper Vielkristalle der einachsigen Systeme

$\varepsilon_{ }/\varepsilon_{\perp}$	0,2	0,4	0,6	0,8	1	2	3	4	5	6	Formel
σ	-0,8	-0,6	-0,4	-0,2	0	1	2	3	4	5	(6)
E_V/ε	,733	,800	,867	,933	1	1,333	1,667	2,000	2,333	2,667	(1)
E_p/ε	,661	,766 ₆	,854	,930 ₆	1	1,286	1,512 ₅	1,710	1,884	2,043	(14a) (14b)
E_t/ε	,647	,761	,852	,930	1	1,282	1,502	1,690 ₅	1,858 ₅	2,009 ₅	(20)
E_k/ε	,653	,762	,852	,930	1	1,281	1,500	1,686	1,851	2,000	(19a) (19b)
E_s/ε	,620	,751	,848	,929	1	1,273	1,480	1,654	1,806	1,941	(15a) (15b)
E_A/ε	,554	,724	,838	,927	1	1,246	1,404	1,520	1,614	1,692	(3)
E_r/ε	,429	,667	,818	,923	1	1,200	1,286	1,333	1,364	1,385	(2)

Für alle praktisch vorkommenden isotropen Vielkristalle wird die DK. durch Formel (19a) oder (19b) [bzw. (19) für die optisch zweiachsigen Systeme] mit sehr großer Annäherung bestimmt.

4. Anisotrope Aggregate

Aus den Ergebnissen des 3. Abschnitts folgt, daß der Einfluß der Lagenanisotropie in den praktisch vorkommenden Fällen gering ist. Die Grenzwerte bei isotroper Verteilung der Achsenorientierungen werden durch die Formeln (14) und (15) gegeben, für die DK. übertrifft der obere Grenzwert den unteren um höchstens 5%, für die Lfk. ist der Unterschied bei den bis jetzt bekannten Einkristallkonstanten noch kleiner.

Größer ist der Einfluß einer Anisotropie in der Verteilung der Achsenorientierungen. Die Integrierungen des 2. Abschnitts für E_p und E_s , die des 3. Abschnitts für E_k lassen sich leicht auf andre Verteilungsfunktionen übertragen; so läßt sich z. B. die Spiralfasertextur behandeln, die Schmid und Wassermann³¹⁾ bei gewissen Zinkproben vorfanden. Praktisch wichtiger ist vielleicht das Durchrechnen der Ringfasertextur, die bei Gußzink³²⁾ eine Rolle spielt. So ein Aggregat hat die optischen Hauptachsen der Kristallite alle senkrecht zu einer bestimmten Richtung. Sollte einmal die Lfk. senkrecht zu dieser Vorzugsrichtung berechnet werden müssen, so bringt das nach der Methode des vorigen Abschnitts keine Schwierigkeiten; so viel ich weiß, ist bis jetzt nur die Lfk. in der Vorzugsrichtung gemessen worden, und diese ist selbstverständlich gleich λ_{\perp} . Gleich einfach wie diese *Quertextur* ist die *Längstextur*, wo alle Kristallite parallele optische Achsen aufweisen, die Lfk. in dieser Längsrichtung ist gleich λ_{\parallel} . Die Berechnung der DK. oder Lfk. für weitere Texturen scheint vorläufig überflüssig.

5. Porphyre mit eingestreuten nichtregulären Kristalliten

Die Theorie der Porphyre mit isotropen (amorphen oder regulären) Einsprengungen des I. Teils (a. a. O., S. 657) läßt sich leicht übertragen auf nichtreguläre Kristalle. Ich beschränke mich auf die zwei Grenzfälle, die im folgenden zur Anwendung gelangen.

a) Lamellare Kristalle, eingesprengt in eine isotrope Substanz

Die Kristalle mögen z. B. dem rhombischen System angehören mit vorherrschender Entwicklung der (001)-Ebene, und in allen möglichen Lagen in gleicher Häufigkeit auftreten [dieser Fall war vielleicht ziemlich genau verwirklicht in den PbCl_2 -Luftgemischen Erreras¹⁹⁾].

Wir berechnen zuerst den Effekt einer sehr kleinen Teileinsprengung δ' . Es liegen X- und Y-Achse in der Lamellenebene (DK. ϵ_1 und ϵ_2), die Z-Achse senkrecht zu dieser Ebene (DK. $= \epsilon_3$); die isotrope Grundsubstanz hat die DK. $= \epsilon$. Für das Zentralgebiet der Einzel-

lamelle gelten, wenn die quasihomogene Feldstärke der festen β -Achse parallel ist:

$$(22) \quad \begin{cases} \mathfrak{E}_x = a_3 \mathfrak{E} & \mathfrak{D}_x = a_3 \varepsilon_1 \mathfrak{E} \\ \mathfrak{E}_y = b_3 \mathfrak{E} & \mathfrak{D}_y = b_3 \varepsilon_2 \mathfrak{E} \\ \mathfrak{D}_z = c_3 \varepsilon \mathfrak{E} & \mathfrak{E}_z = c_3 \frac{\varepsilon}{\varepsilon_3} \mathfrak{E}. \end{cases}$$

Mittelung über die Zentralgebiete aller Lamellen ergibt (bezogen auf das $\mathfrak{X}\mathfrak{Y}\mathfrak{Z}$ -System)

$$\overline{\mathfrak{D}}_3 = \frac{1}{3} (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon) \mathfrak{E}, \quad \overline{\mathfrak{E}}_3 = \frac{1}{3} \left(2 + \frac{\varepsilon}{\varepsilon_3} \right) \mathfrak{E}$$

und daher für die DK. nach der ersten Teileinsprengung

$$E' = \frac{\frac{1}{3} \delta' (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon) + (1 - \delta') \varepsilon}{\frac{1}{3} \delta' \left(2 + \frac{\varepsilon}{\varepsilon_3} \right) + (1 - \delta')}$$

oder mit Vernachlässigung höherer Ordnungen

$$(23) \quad E' = \varepsilon \left[1 + \frac{1}{3} \delta' \frac{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \varepsilon_3 - \varepsilon^2 - \varepsilon \varepsilon_3}{\varepsilon \varepsilon_3} \right].$$

Der Endgehalt δ_1 wird erreicht durch sehr viele aufeinanderfolgende Teileinsprengungen, wobei für die Zunahme $d\delta$ bei erreichtem Gehalt δ die größere Einsprengung $\frac{d\delta}{1-\delta}$ in ein Medium mit der DK. $= E$ erforderlich ist; an die Stelle von (23) tritt also die Differentialgleichung

$$(24) \quad \frac{d\delta}{1-\delta} = \frac{3 \varepsilon_3 dE}{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \varepsilon_3 - E^2 - E \varepsilon_3}.$$

Hieraus folgt nach Integrierung für die DK. $= E_{el}$ des Lamellenporphyrs, mit Benutzung der Bezeichnungen:

$$(25) \quad \begin{aligned} w &= \sqrt{\varepsilon_3 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \frac{1}{2} \varepsilon_3)} \\ u &= \frac{2w}{3\varepsilon_3} \\ \delta_2 &= 1 - \delta_1 \end{aligned}$$

die Formel

$$(26) \quad \delta_2^u = \frac{E_{el} - \left(w - \frac{1}{2} \varepsilon_3 \right)}{E_{el} + \left(w + \frac{1}{2} \varepsilon_3 \right)} : \frac{\varepsilon - \left(w - \frac{1}{2} \varepsilon_3 \right)}{\varepsilon + \left(w + \frac{1}{2} \varepsilon_3 \right)}$$

oder, aufgelöst nach E_{el}

$$(26a) \quad E_{el} = \frac{\left(w - \frac{1}{2} \varepsilon_3 \right) \left(w + \frac{1}{2} \varepsilon_3 + \varepsilon \right) - \delta_2^u \left(w + \frac{1}{2} \varepsilon_3 \right) \left(w - \frac{1}{2} \varepsilon_3 - \varepsilon \right)}{w + \frac{1}{2} \varepsilon_3 + \varepsilon + \delta_2^u \left(w - \frac{1}{2} \varepsilon_3 - \varepsilon \right)}.$$

Für $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon_3$ wird $w = \frac{2}{3} \epsilon_3$, $u = 1$ und die Gl. (26a) geht über in

$$E_{el} = \frac{\epsilon_3 (2\epsilon_3 + \epsilon) - 2\delta_2 \epsilon_3 (\epsilon_3 - \epsilon)}{2\epsilon_3 + \epsilon + \delta_2 (\epsilon_3 - \epsilon)},$$

identisch mit der Gl. (48a) des I. Teils (a. a. O., S. 659).

Die Gl. (26a) gibt die DK. des isotropen Kristallporphyrs, wo die Einsprenglinge (001)-Blättchen sind. Wo nötig kann man in derselben Weise Aggregate untersuchen, wo die Blättchen eine Vorzugslage haben, vorherrschend horizontal oder vertikal, bei der Mittelung der Gl. (22) wird dann der Steilheitsgrad q des Aggregats eingeführt und die Endformel ist eine Erweiterung der früheren Gl. (61a) (a. a. O., S. 664). Praktisch scheint diese Einführung noch nicht erforderlich, ich schreibe nur die Extremwerte hin, die bei Steilheitsgraden ∞ bzw. 0 auftreten:

$$(26b) \quad E_{ep} = \frac{1}{2} \delta_1 (\epsilon_1 + \epsilon_2) + \delta_2 \epsilon$$

$$(26c) \quad \frac{1}{E_{es}} = \frac{\delta_1}{\epsilon_3} + \frac{\delta_2}{\epsilon}.$$

Ein besonderer Fall tritt bei der DK.-Messung von Kristallpulvern nach der Methode W. Schmidts³⁴⁾ auf, wo eine Eichflüssigkeit gesucht wird, deren DK. durch die Einstreuung des Pulvers nicht geändert wird. In der Gl. (24) ist dann $dE = 0$ für ein willkürliches $d\delta$; daraus folgt für die von Schmidt gemessene DK. des Kristallpulvers [bei (001)-Blättchen]:

$$(27) \quad E^2 + E \epsilon_3 - (\epsilon_1 + \epsilon_2) \epsilon_3 = 0$$

oder mit Anwendung der Bezeichnung (25):

$$(27a) \quad E = w - \frac{1}{2} \epsilon_3.$$

Bei regulären Kristallen liefert die Schmidtsche Methode wirklich die (einzige) DK. der Substanz, bei den anderen Kristallsystemen nach (27a) einen gewissen Mittelwert zwischen den Hauptkonstanten, die hier (wie bei den Lamellenporphyren im allgemeinen) in starkem Maße von der Kristallform der Einsprenglinge abhängig ist. So werden für $\epsilon_1 = 20$, $\epsilon_2 = 30$, $\epsilon_3 = 10$ Blättchen nach der (100)-, (010)- oder (001)-Ebene bei der Schmidtschen Methode bzw. als DK. 20, 18,5 und 17,9 ergeben. Die im 3. Abschnitt gefundene angenäherte Unabhängigkeit der DK. von der Kristallitenform ist hier verschwunden; diese Unabhängigkeit tritt auf bei Vielkristallen, wo die Formen der Kristallite unabhängig sind von den Achsenorientierungen, und in der Tat ergeben im obigen Zahlenbeispiel sowohl (19) wie (20) mit (14) und (15) denselben DK.-Wert 18,8.

b) Kugelförmige Kristalle, eingesprengt in eine isotrope Substanz

Auch hier läuft die Entwicklung der entsprechenden im I. Teil parallel. An die Stelle der früheren Gl. (49) (a. a. O., S. 659) tritt jetzt bei Einstreuung von Kristallkugeln aller möglichen Achsenorientierungen, regellos verteilt und gleich häufig, die allgemeine Gleichung:

$$(28) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{dE}{E} &= \frac{d\delta}{1-\delta} \sum \frac{\epsilon_i - E}{\epsilon_i + 2E} \\ (i &= 1, 2, 3). \end{aligned} \right.$$

Integrierung ergibt die DK. des Kugelporphys. Ich beschränke mich auf den Fall Schmidts der Einstreuung in eine Flüssigkeit, deren DK. nicht geändert wird, sodann folgt aus (28):

$$\sum \frac{\epsilon_i - E}{\epsilon_i + 2E} = 0$$

oder

$$4E^3 - E(\epsilon_2 \epsilon_3 + \epsilon_3 \epsilon_1 + \epsilon_1 \epsilon_2) - \epsilon_1 \epsilon_2 \epsilon_3 = 0$$

die alte Gl. (19) des 3. Abschnitts. Hier ergibt also die Schmidt'sche Methode genau die DK. des quasiisotropen Vielkristalls, wie sich erwarten ließ: E ändert sich ja nicht bei größerem Kristallgehalt und behält daher auch bei 100% Kristallsubstanz denselben Wert.

c) Polyedrische Kristalle, eingesprengt in eine isotrope Substanz

Die unter a) und b) untersuchten Aggregate stellen wiederum Extremfälle des allgemeinen Kristallporphys dar. Sind die Phänokristalle abgerundet oder sehr flächenreich mit stumpfen Winkeln, so ergibt die integrierte Gl. (28) angenähert die DK. des Porphys; sind zwei parallele Flächen vorherrschend entwickelt, so gibt (wenigstens bei den Systemen mit rhombischer oder höherer Symmetrie) die Gl. (26a) (event. nachdem ϵ_3 durch ϵ_1 oder ϵ_2 ersetzt worden ist) die beste Annäherung. Isodiametrische Kristalle mit wenigen vorherrschenden Seitenflächen ersetze man durch Lamellen parallel dieser Seitenflächen und mittle die DK. für die so konstruierten Lamellenporphyre. Der so erhaltene Wert wäre gleich der DK. des wirklichen Körneraggregats, vorausgesetzt, daß die Gebiete unter den verschiedenen Seitenflächen des Polyeders, die hier als Lamellen behandelt sind, einander nicht stören würden. Diese Störung ist um so stärker, je kleiner und zahlreicher die Seitenflächen sind, sie kommt vergrößert zum Ausdruck in der Abweichung der DK. des Kugelporphys, bestimmt aus (28), von dem oben definierten Mittelwert. In den vorkommenden Fällen ist diese Abweichung nicht groß; sie gestattet, wenn nötig, noch eine Korrektur der durch

Mittelung berechneten DK. Für den Spezialfall der Schmidtschen Untersuchung stimmt der von Schmidt erhaltene Wert um so genauer mit der DK. des quasiisotropen Vielkristalls überein, je abgerundeter und flächenreicher die Körner des Kristallpulvers sind.

6. Mischkörper aus nichtregulären Kristallarten

Der vorige Abschnitt behandelte einen Mischkörper, wo der eine Bestandteil nicht regulär kristallisiert war; jetzt folgt der Mischkörper aus zwei derartigen Bestandteilen.

Ist der Vielkristall ein Eutektikum, wo beide Bestandteile isotrop verteilt sind, so läuft die Ableitung wie im 2. und 3. Abschnitt. Wir nehmen an, daß beide Substanzen dieselben Elementenformen aufweisen und berechnen die Extremwerte der DK. für Kugeln bzw. Lamellen in isotroper Verteilung. Im ersten Fall geht (18) in

$$\delta' \sum \frac{\epsilon_i' - E_k}{\epsilon_i' + 2 E_k} + \delta'' \sum \frac{\epsilon_i'' - E_k}{\epsilon_i'' + 2 E_k} = 0$$

über, wo δ' und δ'' die Volumanteile der zwei Kristallarten mit Haupt-DK. bzw. gleich ϵ_i' und ϵ_i'' darstellen und E_k die DK. des Mischkörpers bezeichnet. Im zweiten Fall gilt Gl. (20)

$$E_i = \frac{1}{2} (-E_s + \sqrt{E_s(8E_p + E_s)})$$

ungeändert, wobei E_p und E_s sich nach den Wienerschen Formeln des I. Teils aus Teilwerten für die reinen Substanzen zusammensetzen. Es gilt:

$$\begin{cases} E_p = \delta' E_p' + \delta'' E_p'' \\ \frac{1}{E_s} = \frac{\delta'}{E_s'} + \frac{\delta''}{E_s''} \end{cases}$$

wo E_p' und E_p'' , E_s' und E_s'' nach den Gl. (14) und (15) aus den ϵ_i' bzw. ϵ_i'' der reinen Substanzen zu berechnen sind.

Die Werte E_k und E_i des Mischkörpers liegen bei den praktisch vorkommenden Mischkörpern sehr nahe beisammen; zwischen ihnen liegt die DK. des körnigen Eutektikums und nach dem metallographischen Befund wird man E_k , E_i oder irgendeinen Zwischenwert als beste Annäherung benutzen.

Übrigens ist so ein ideales Eutektikum wohl nie genau verwirklicht. Selbst bei der eutektischen Zusammensetzung scheint oft bei der Kristallisation der eine Bestandteil die führende Rolle zu spielen [vgl. Tammann³⁷⁾, S. 276] und bei diesem Bestandteil ist vielleicht die Form nicht unabhängig von der Achsenorientierung. Ist der eine oder andere Bestandteil in größerem Quantum anwesend als im Eutektikum, so wird dieser im Anfang des Kristallisierens jedenfalls in Phänokristallen austreten, und wir müssen

nach den Richtlinien des 5. Abschnitts vorgehen. Außerdem kann eine Textur des einen oder anderen Bestandteils die Sachlage weiter komplizieren; wo noch kein einziges Gemisch, so viel ich weiß, vollständig untersucht worden ist (auf Textur, Kristallitenform und Leitfähigkeit), kann die Ableitung der betreffenden Formeln vorläufig unterbleiben.

7. Anwendung der Theorie auf die DK. von Vielkristallen

Sind die Haupt-DK. eines Einkristalls bekannt, so kann man mit den Formeln des 3. Abschnitts die DK. des isotropen Vielkristalls annähernd berechnen und mit empirischen Daten vergleichen zur Prüfung eines Teils der obigen Theorie. Viel brauchbares Material liegt noch nicht vor. Zwar hat besonders W. Schmidt³³⁾ die Haupt-DK. ziemlich vieler nichtregulärer Kristalle genau bestimmt, von den wenigsten dieser Substanzen ist aber die DK. an einem genügend reinen Vielkristall genau gemessen worden, und dann ist die Isotropie des Aggregats noch immer fraglich. Am besten scheint die Isotropie gesichert bei gegossenem Schwefel, hier sind die DK.-Werte der verschiedenen Forscher bzw. 4,00 (Schmidt)³³⁾, 3,95 (Schmidt)³³⁾, 4,00 (Curie)⁶⁾, 4,05 (Fellinger)¹⁵⁾, 4,027 (Ficker)¹⁶⁾, der Wert 4,00 kommt also als gemessener *E*-Wert in Betracht. Zwei wenig unterschiedene Messungsreihen von W. Schmidt an Einkristallen ergeben Mittelwerte:

$$\varepsilon_1 = 3,59,$$

$$\varepsilon_2 = 3,83,$$

$$\varepsilon_3 = 4,61,$$

woraus nach Formel (19) als berechneter Wert 3,99₆ folgt, in treffender Übereinstimmung mit den Messungen.

Etwas größer sind die Widersprüche zwischen den verschiedenen Messungen bei CaCO₃. Tab. 2 gibt die gemessenen Einkristallkonstanten, die daraus berechneten DK. isotroper Vielkristalle und die gemessenen *E*-Werte bei Marmor.

Tabelle 2
DK. bei CaCO₃

	W. Schmidt ³³⁾	Jaeger ²⁹⁾	Curie ⁶⁾	Rubens ²⁹⁾	Fellinger ¹⁵⁾
$\varepsilon_1 = \varepsilon_2$	8,57	—	8,48	—	8,49
ε_3	8,02	—	8,02	—	7,56
$E_{\text{ver.}}$	8,38 ₅	—	8,32 ₅	—	8,17
$E_{\text{gem.}}$	8,35 ³⁴⁾	8,34	—	8,22	—

Auch hier ist die Übereinstimmung befriedigend.

Übrigens würde bei diesen wenig anisotropen Substanzen auch eine gröbere Annäherungsformel praktisch dieselbe Übereinstimmung

geben; so ergibt die Voigtsche Formel (1a) für Schwefel 4,01, für Marmor je nach den Einkristallkonstanten 8,39, 8,33, 8,18. Sobald Messungen an Vielkristallen von gut bestätigter Isotropie bei großer Anisotropie der Einkristalle vorliegen, wird der Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Werten eine schärfere Prüfung der Formeln des 3. Abschnitts gestatten.

8. Anwendung der Theorie auf Schmidts Messungen bei Kristallpulver

Eine derartig scharfe Prüfung ist jetzt schon möglich für die Ergebnisse des 5. Abschnitts. Oben ist schon berichtet worden über die DK.-Messungen von W. Schmidt³⁴⁾ bei Kristallpulvern mittels Eichflüssigkeiten. Nach Schmidts Auffassung ist der Mischkörper aus Flüssigkeit und eingeworfenen Kristallen isotrop, und in der Tat ist bei dieser Versuchsanordnung ein nebeneinander aller möglichen Kristalllagen, auch bei abgeplatteten Kristallen, wahrscheinlicher als bei den Salz-Luft-Gemischen von Stöcker, Heydweiller und Errera, von welchen im I. Teil die Rede war. Bei event. Wiederholung der Schmidtschen Versuche wäre eine Ergänzung mit Messungen im Horizontalfeld, wodurch eine mögliche Anisotropie aufgedeckt und eliminiert werden könnte, sehr erwünscht. Bei den vorliegenden Schmidtschen Untersuchungen ist angenäherte Isotropie sehr wahrscheinlich für ungefähr isodiametrische Kristalle, weniger gesichert bei plattenförmigen Kristallen. Beispiele der ersten Gruppe sind in der Schmidtschen Arbeit Rutil und Pyromorphit, die zweite ist durch Baryt und Coelestin vertreten. In Tab. 3 habe ich wegen der zweifelhaften Isotropie des Mischkörpers die $E_{\text{ber.}}$ für Baryt und Coelestin eingeklammert, ein weiterer Grund größerer Unsicherheit ist hier, daß die Haupt-DK. sich auf Mineralien, die $E_{\text{gem.}}$ auf die chemische Substanz beziehen.

Die berechneten Werte sind gefunden mittels den Formeln des 5. Abschnitts. Bei Baryt und Coelestin, Kristalltafeln nach (001), habe ich (27a) angewandt. Bei Rutil ist die vorherrschende Kristallform ein vielfächiges kurzes Prisma, beiderseits durch Pyramiden abgeschlossen, hier gibt die Kugelformel (19) wohl die beste Annäherung. Anders bei Pyromorphit, einem hexagonalen Kristall mit der Kombination (0001) + (1000) in ziemlich gleicher Entwicklung ohne viele weitere Flächen. Hier schien die Methode des Abschnitts 5c) angebracht. Ich habe die Formel (27a) zweimal angewandt, das eine Mal für Lamellen (0001), das andre Mal für (1000)-Lamellen (wobei ϵ_3 durch ϵ_1 ersetzt wird). Die so erhaltenen E -Werte, wegen der großen Anisotropie des Einkristalls mehr ver-

schieden als im Zahlenbeispiel des Abschnitts 5a), ergeben aus ihren DK. 41,1 bzw. 54,3 mit Koeffizienten 1 bzw. 2 den Mittelwert 49,9. Dieser Wert muß noch korrigiert werden für die gegenseitige Störung der verschiedenen orientierten Lamellen, die zum wirklichen Kristall vereinigt sind. Der Kugelporphyr, wo diese Störung sich durchgesetzt hat, weist nach (19) die DK. 51,5 auf. Für die wirklichen polyedrischen Kristalle stellt irgendein Zwischenwert, etwa 50,5, mit einem Fehler $< 1,0$ die DK. des Schmidtschen Aggregats dar.

Schmidt selbst hat die DK. seines Pulvergemisches berechnet mit der Formel Voigts, die er einige Jahre vor Voigt, aber ohne Beweis, hinschreibt; seine berechneten Werte sind in der 5. Spalte der Tab. 3 aufgenommen. Schmidt erhält ziemlich gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Aggregatskonstanten bei Baryt und Coelestin (kleine Anisotropie der Einkristalle), aber beträchtlich zu große Werte bei Rutil und besonders bei Pyromorphit, wo die Einkristalle stark anisotrop sind.

Tabelle 3

Die DK. der Schmidtschen Untersuchung

	ε_1	ε_2	ε_3	$E_{\text{Vol.}}$	$E_{\text{ber.}}$	$E_{\text{gem.}}$
Baryt	7,63	12,25	7,58	9,15	8,94	(10,2)
Coelestin I . . .	7,9	17,8	8,1	11,3	10,94	(11,2)
" II . . .	7,7	18,5	8,3	11,5	11,17	
Rutil	89	89	173	117	112,8	114*)—110
Pyromorphit . .	26,25	26,25	~150	~67,5	~50,5	47,5

Die mit *) bezeichnete DK. des Rutils ist vor kurzem von Errera^{10a)} gemessen worden; alle andere $E_{\text{gem.}}$, sowie alle ε_i sind den Messungen W. Schmidts entnommen.

Die Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Werte ist schlecht bei Baryt, die Erklärung liegt wohl bei der Lamellenform der Kristalle, wo eine kleine Vorherrschaft der horizontalen Lage (wegen des kleinen ε_3) den E -Wert stark hinunterdrückt, auch mag der Materialunterschied eine Rolle spielen; die schöne Übereinstimmung bei Coelestin ist wohl ebenso zufällig wie die schlechte bei Baryt. Bei Rutil und Pyromorphit fallen beide Unsicherheiten fort und hier ist die gute Übereinstimmung (die $\varepsilon_3 = 150$ war nach Schmidt „mehr eine Größenordnung“) eine schöne Bestätigung der Theorie des 5. Abschnitts; der schroffe Widerspruch zwischen berechnetem und gemessenem E -Wert, welchen Schmidt hervorhebt, wird von der neuen Theorie völlig aufgehoben.

9. Anwendung der Theorie auf Luftgemische nichtregulärer Kristalle

Die Messungen Heydweillers²²⁾ (vgl. I³⁾, (9b), S. 672) beziehen sich auf den DK. von Luftgemischen vieler nichtregulärer Kristallpulver — leider liegen bei diesen Salzen im allgemeinen keine Einkristallkonstanten vor. Die einzige Ausnahme ist BaSO_4 — aber gerade hier teilt Heydweiller seine δ - und E -Werte nicht mit, weil die Unrichtigkeit des ε -Wertes der reinen Substanz, berechnet mit dem Stöckerschen²⁶⁾ u -Wert, allzu deutlich war. Glücklicherweise meldet er, daß der Stöckersche u -Wert 2,77 $\varepsilon = 16,7$ und $u = 4,60$ den Schmidtschen ε -Wert 10,2 ergab: daraus lassen sich Heydweillers Meßergebnisse berechnen, für $\delta_1 = 0,482$ muß er $E = 3,40$ gefunden haben. Auch jetzt ist eine einwandfreie Prüfung noch nicht möglich: Heydweiller nennt sein BaSO_4 amorph mit Körnchen unter 1μ , die Körnerform gibt er nicht an und es bleibt fraglich, ob er kleine Kristallblättchen, Körnchen mit vollständiger oder teilweiser Gitterstruktur oder wirklich amorphe Substanz vorgehabt hat. Versuchsweise habe ich die zweite Annahme gewählt, dann muß die Wienersche Formel mit $u = 2\sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}$ gelten (vgl. I a. a. O., Satz VII), wo $\varepsilon_2 = 1$ ist und ε_1 die DK. der als isotrop behandelten Körnchen darstellt. Aus $\delta_1 = 0,482$ und $E = 3,40$ folgt dann $\varepsilon_1 = 9,0$, das Heydweillersche Pulver war also gleichwertig mit einer isotropen Substanz der DK. = 9,0. Dies stimmt gut überein mit dem berechneten Wert (8,94) der Tab. 3, die sich aber auf ein ganz anderes Aggregat (Phänokristalle) bezieht; berechnet man E für den Vielkristall mit Kristallitenformen unabhängig von den Achsenorientierungen, so erhält man mit großer Genauigkeit $E = 8,99$, also noch bessere Übereinstimmung. Die von Heydweiller wegen des Widerspruchs mit den Schmidtschen Einkristallkonstanten ausgeschaltete Messung bei BaSO_4 liefert also noch nachträglich eine Bestätigung dieser selben Einkristallkonstanten, zugleich aber unsrer Theorie.

Als weiteres Prüfungsmaterial stehen die schönen Messungen Erreras¹⁰⁾ an PbCl_2 -Luftgemischen zur Verfügung. Soviel ich weiß, sind bei diesem rhombischen Salz die Einkristallkonstanten noch nicht gemessen worden, W. Schmidt³⁴⁾ hat aber den Mittelwert (im Sinne der Tab. 3) gemessen, sein Wert ist 42, während Errera als Grenzwert für das 100%-Pulver 28 erhält. Es liegt also ein Widerspruch wie bei $\text{Pb(NO}_3)_2$ (I, a. a. O., S. 675) vor, hier ließ die Sache sich erklären und Errera¹¹⁾ hat später einen höheren E -Wert für die reine Substanz erhalten; wir wollen versuchen, ob die Erreraschen Versuchsreihen auch bei PbCl_2 mit dem Schmidtschen Ergebnis in Einklang zu bringen sind.

PbCl_2 bildet rhombische Kristalle tafelförmig nach (001), als mögliche Annäherungsformeln kommen also die Gleichungen für Lamellenporphyre in Betracht. Schmidt nimmt an, daß durch die Eintrichterung des Kristallpulvers in die Eichflüssigkeit eine isotrope Anordnung erreicht wird und bei den Substanzen des vorigen Abschnitts war diese Annahme annähernd erfüllt. Sind die Einkristallkonstanten ungefähr gleich, so ist nach Schmidt $\epsilon_3 \sim 42$. Es ist aber möglich, daß ein großer Unterschied zwischen den Hauptkonstanten besteht, nach Analogie mit Pyromorphit ($\text{Pb}_3\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$) scheint ein großer ϵ_3 -Wert nicht ausgeschlossen, $\epsilon_3 = 120$ würde nach (27) mit $\epsilon_1 + \epsilon_2 = 56,7$ den Schmidtschen Wert ergeben.

Bei den gepreßten Pulvern Erreras steigt die DK. von 9,4 bei $\delta_1 = 0,630$ mit großen Schwankungen bis 25,52 bei $\delta_1 = 0,940$ und 26,24 bei $\delta_1 = 0,970$ an. Bei der ersten Anfüllung läßt sich ein geringer Steilheitsgrad der Lamellen erwarten und in der Tat liegt hier der empirische E -Wert zwischen $E_{e,}$ nach (26c) und $E_{e,}$ nach (26a). Bei der starken Zusammenpressung der letzten Füllungen trat bei dem KCl Erreras (vgl. I, a. a. O. S. 672) eine annähernd vertikale Lage der Lamellen auf, wodurch die letzten unerwartet hohen E -Werte der KCl-Reihe erklärt wurden. Ursprünglich habe ich bei PbCl_2 an einen derartigen Effekt gedacht, der hier aber wegen der rhombischen Symmetrie bei großem ϵ_3 auffallend kleine E -Werte ergeben würde, so bei $\epsilon_3 = 120$ nach (26b) $E = 28,35$, also ~ 28 . Eine solche Umlagerung würde aber erfordern, daß E bei dem Übergang von $E_{e,}$ auf $E_{e,}$ den Wert $E_{e,}$ passieren würde und der E -Wert sollte bei zunehmendem Druck erst zunehmen, nachher kleiner werden. Davon zeigen aber Erreras Messungsreihen keine Spur; außerdem ist die Sachlage bei KCl und PbCl_2 grundverschieden: die KCl-Kristalle besitzen bei horizontaler Lage noch zwei vertikale Spaltungsflächen, die bei starkem Druck vertikale Risse ergeben mögen, bei PbCl_2 ist aber nur (001) Spaltungsfläche. Hier liegt also kein Grund für vertikale Lamellenbildung vor und es scheint vielmehr wahrscheinlich, daß bei starkem vertikalem Druck die horizontale Lage der Kristalle bzw. der Spaltungsblätter immer mehr vorherrschen wird. Und von hier aus lassen sich Erreras Zahlen erklären, wegen der starken Durchbiegung der $E_{e,}$ -Kurve (vgl. I, Fig. 2 auf S. 662): nach (26c) ist für $\delta_1 = 0,97$ bei $\epsilon_3 = 42$ $E_{e,}$ nicht höher als 18,8 und für $\epsilon_3 = 120$ erreicht $E_{e,}$ bei $\delta_1 = 0,97$ genau den Erreraschen Wert. Der Widerspruch zwischen den Resultaten von Schmidt und Errera mag also nur scheinbar sein.

Weiter läßt sich wenig Positives aussagen. Ist wirklich ϵ_3 viel größer als $\frac{1}{2}(\epsilon_1 + \epsilon_2)$, so soll einerseits das Errerasche Aggregat mit $\delta_1 = 0,97$ auch im horizontalen Feld einen niedrigen E -Wert aufweisen, jetzt wegen (26b), andererseits bei noch stärkerer Zusammenpressung der Schmidtsche E -Wert (im vertikalen Feld) erreicht und schließlich übertroffen werden. Die Einkristallkonstanten lassen sich aber noch nicht aus den Aggregatskonstanten berechnen, dies wird erst möglich, wenn die DK. für verschiedene Aggregate mit sicher bekannten Strukturen bekannt sind. Vorläufig ist die neue Theorie nur imstande, die vorliegenden Messungen zu bestätigen oder zu verwerfen und zu neuen Versuchen anzuregen.

10. Anwendung der Theorie auf die Leitfähigkeit nicht regulärer Metalle

Die Lfk. in Vielkristallstäben der nichtregulären Metalle folgt aus den Gl. (19a) oder (19b), falls die Kristallite die Annahme ϵ) des Zusammenschließens ohne Lücken und Zwischensubstanzen genügen, und außerdem das Metall keine spezielle Textur aufweist. Die erste Annahme ist unerläßlich zur exakten Behandlung der Vielkristalleitfähigkeit; ist die zweite nicht erfüllt, so kann man das Problem noch mit der Methode des 4. Abschnitts angreifen. Bei den Leitfähigkeiten wäre die Behandlung der Wärme-Lfk. verfrüht: die wenigen Wärme-Lfk., die bei Einkristallen gemessen worden sind, weisen noch allzu große Unterschiede auf. Werden sie einmal bei Zn, Cd, Sn genauer bekannt sein, so wird eine Prüfung der Theorie an den Vielkristallstäben der schönen Untersuchung von Jaeger und Dießelhorst möglich.

Besser steht es schon jetzt um das Problem der Stromleitung. Durch die Untersuchungen von Bridgman²⁾ und von Grüneisen und Goens²⁰⁾ kennen wir die Haupt-Lfk. bei 0° C der Einkristalle verschiedener Metalle, daraus lassen sich mittels (19a) oder (19b) die Lfk. der quasiisotropen Vielkristalle (J) berechnen; für die einfachen Texturen des 4. Abschnitts: Quer- (Q) bzw. Längstextur (L) beträgt die Lfk. der einachsigen Kristalle λ_{\perp} bzw. λ_{\parallel} . In Tab. 4 sind die verschiedenen so berechneten Lfk. mit den wichtigsten empirischen Werten zusammengestellt worden. Dabei habe ich neben einigen wichtigen älteren Messungsreihen alle mir bekannten neuen (nach dem Jahre 1920) aufgenommen. Alle gemessenen Lfk. sind wo nötig auf 0° C reduziert mittels der Temperaturkoeffizienten der Widerstände, von denselben Forschern an demselben Material bestimmt; nur bei den Messungen von Kirchhoff und Hansemann²⁰⁾ sind diese Temperaturkoeffizienten anderswo hergenommen.

Tabelle 4

Gemessene und berechnete Lfk.-Werte

Metall	Jahr	Forscher	Material	Kornung	$L_{\text{gem.}}^0 \cdot 10^{-4}$	$L_{\text{ber.}}^0 \cdot 10^{-4}$ n. Br. ²⁾	n. Gr. (G. ²⁰⁾)
Sb	1 1881	Lorenz ²⁸⁾	gegossener Stab	—	2,199	Q 2,59	
	2 1912	Eucken-G. ¹³⁾	" "	fein?	2,565	J 2,77	
	3 1924	Eucken-N. ¹⁴⁾	" "	grob	2,32	L 3,14 ₆	
	4 1924	"	" "	mittel	2,35		
	5 1924	"	" "	fein	2,38		
	6 1924	"	" "	tein	2,43		
Bi	1 1881	Lorenz ²⁸⁾	gegossener Stab	—	0,929	Q 1,000	
	2 1890	Lenard ²⁷⁾	bei 230° gepr. Draht	—	0,951	J 0,925	
	3 1890	"	b. 195°-150° " "	—	1,010	L 0,787	
	4 1897	Dewar-F. ⁹⁾	gezogener Draht	—	0,926		
	5 1900	Jaeger-D. ²⁴⁾	gegossener Stab	—	0,908		
	6 1924	Eucken-N. ¹⁴⁾	" "	grob	0,898		
	7 1924	"	" "	fein	0,929		
	8 1930	Schulze ²⁵⁾	" "	grob	0,900		
Sn	1 1881	Lorenz ²⁸⁾	gegossener Stab	—	9,346	Q 11,05	
	2 1881	Kirchhoff-H. ²⁰⁾	3 St. ders. Ri. im Block	—	$8,52 \pm 0,06_6$	J 9,81	
	3 1881	"	2 " " " " "	—	$9,44_6 \pm 0,01_6$	L 7,61 ₆	
	4 1892	Dewar-F. ⁷⁾	Draht	—	10,45		
	5 1893	Dewar-F. ⁹⁾	gepreßter Draht	—	7,66		
	6 1900	Jaeger-D. ²⁴⁾	gegossener Stab	—	8,97		
	7 1900	"	gezogener Draht aus 6	—	9,57		
Cd	1 1881	Lorenz ²⁸⁾	gegossener Stab	—	14,41	Q 15,97	15,29
	2 1893	Dewar-F. ⁹⁾	Draht	—	9,98	J 14,96	14,44
	3 1900	Jaeger-D. ²⁴⁾	gegossener Stab	—	14,14	L 13,07	12,84
	4 1900	"	gezogener Draht aus 3	—	14,21		
	5 1912	Eucken-G. ¹³⁾	gegossener Stab	fein?	12,89		
	6 1929	Grube-B. ¹⁷⁾	" "	grob	14,37		
Zn	1 1881	Kirchhoff-H. ²⁰⁾	3 St. ders. Ri. im Block	—	$15,2 \pm 0,2$	Q 18,35	18,55
	2 1881	"	2 " " " " "	—	$15,5 \pm 0,03$	J 18,12	18,07
	3 1893	Dewar-F. ⁹⁾	gezogener Draht	—	17,45	L 17,67	17,15
	4 1900	Jaeger-D. ²⁴⁾	gegossener Stab I	—	16,94		
	5 1900	"	" " II	—	17,69		
	6 1900	"	gezogener Draht aus 5	—	17,05		
	7 1900	"	" " 5	—	17,02		
	8 1929	Grube-B. ¹⁷⁾	gegossener Stab	mittel	17,55		

Beim Vergleich der berechneten und gemessenen Werte stoßen wir auf 4 Schwierigkeiten:

1. die Ungewißheit der Einkristallkonstanten: wo 2 verschiedene Bestimmungen vorliegen, treffen wir Unterschiede bis $4\frac{1}{2}\%$. Diese Unsicherheit läßt sich noch nicht aufheben, ich habe daher die Rechnung mit beiden Lfk.-Systemen durchgeführt.

2. den Einfluß von Beimischungen: bei den neueren Messungen weitgehend verschwunden.

3. *den Einfluß der Porosität im weitesten Sinn:* Lunker und isolierende Substanz zwischen den Kristalliten. Dadurch werden die gemessenen Werte zu klein, um so mehr, je feiner die Kornung des Aggregats ist. Deutlich tritt das hervor aus Messungen an Proben verschiedener Kornung, die Eucken und Dittrich¹²⁾ durch mehr oder weniger langsame Abkühlung derselben Schmelze bereiteten: bei verhältnismäßig reinem Pb-Tl, reinem Cu-Ni und z. T. sehr reinem Fe erhielten sie Abnahmen der Lfk. bzw. von 5,6 und 10% beim Übergang von grobem zu feinem Korn (Korngrößen z. B. 1 mm bzw. $\frac{1}{60}$ mm). Die genannten Metalle sind alle regulär und die Änderung der Lfk. kann daher nicht auf Texturunterschieden beruhen; derartige Effekte sollen aber auch bei nichtregulären Metallen auftreten und deshalb sind in der Tabelle auch wo möglich die Körnungen aufgenommen. Als aber Eucken und Neumann¹⁴⁾ dieselbe Untersuchung bei Sb und Bi ausführten, fanden sie „auffallenderweise“ eine deutliche und regelmäßige Zunahme der Lfk. beim Übergang zu feinerer Kornung. Es muß hier eine verschiedene Textur der Gußstäbe vorliegen, verursacht durch die verschiedenen Umstände des Kristallisierens. So kommen wir auf die letzte Schwierigkeit:

4. *den Einfluß der Textur.* Nach den berechneten Werten der Tab. 4 muß dieser Einfluß groß sein, es sind mir aber keine Lfk.-Messungen bekannt, wo die Textur des Materials mittels Röntgenstrahlen bestimmt worden ist. Jedoch ist bei einigen Aggregaten der Tabelle eine indirekte Texturbestimmung möglich, nämlich bei den Stäben der Jaeger-Dießelhorstschen Versuchsreihe²⁴⁾. Grüneisen¹⁸⁾ hat nämlich an diesen selben Stäben den Dehnungsmodul E , an den meisten auch die Querkontraktion μ gemessen, und aus diesen Daten und den elastischen Einkristallkonstanten von Bi, Sn, Cd und Zn [gemessen von Grüneisen und Goens¹⁹⁾ und von Bridgman²⁵⁾] kann man mit meiner Theorie der Elastizitätskonstanten bei Vielkristallen³⁾ die angenäherte Textur dieser Stäbe ausrechnen. Die Rechnung läßt sich leicht durchführen für die hexagonalen Metalle (Cd und Zn); für die tetragonalen (Sn) und trigonalen Metalle (Sb und Bi) scheint die exakte Rechnung sehr beschwerlich. Hier berechne ich E und μ zuerst nach der Voigtschen Annäherungsmethode und korrigiere sie sodann mit den Mittelwerten der Korrekturen, welche die exakte Theorie für hexagonale und reguläre Kristalle, deren Parameter möglichst nahe denen der wirklichen Kristalle liegen, ergibt. In Tab. 5 sind die so berechneten angenäherten Texturen aufgenommen: die angegebenen Mischungen von J - mit Q - oder L -Textur repräsentieren hier die wirklichen

Texturen (wie z. B. die Spezialfasertextur, die Schmid u. Wassermann³¹⁾ bei gezogenen Zink vorfanden), welche in E , in μ und annähernd auch wohl in L mit ihnen übereinstimmen. Bei allen Metallen außer Zn ergeben die E - und μ -Messungen zwei unabhängige Texturbestimmungen, die überall nur um wenige Prozente verschieden sind.

Tabelle 5
Struktur der J.-D.-Stäbe (E in 10^{11} CGS-Einheiten)

Metall	Gem. Werte		Berechnete Werte					Angenäherte Textur
	E	μ	Textur	$E(\text{Br})$	$E(\text{Gr})$	$\mu(\text{Br})$	$\mu(\text{Gr})$	
Bi	3,26	0,33	J	3,28	—	0,325	—	100% J
Sn	5,48	0,33	J	4,92	—	0,342	—	85% J , 15% L
			L	8,43	—	0,216	—	
Cd	5,00	0,30	J	5,47 ₅	6,02 ₅	0,320	0,326	70% J , 30% L
			L	2,71	2,82	0,252	0,262	
Zn I	8,23	—	Q	13,17	13,16	—	—	80% J , 20% L
Zn II	12,85	—	J	10,21	9,94	—	—	90% Q , 10% J
			L	3,79	3,54	—	—	

In Tab. 6 sind die aus diesen Texturen berechneten Lfk. der J.-D.-Stäbe mit den gemessenen Werten und den Abweichungen der letzteren zusammengestellt:

Tabelle 6
Lfk. der J.-D.-Stäbe (in $10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)

Stab	$L_{\text{gem.}}$	$L_{\text{ber. (Br)}}$	Abweichung %	$L_{\text{ber. (Gr)}}$	Abweichung %
Bi	0,90 ₈	0,92 ₈	—2	—	—
Sn	8,97	9,48	—5	—	—
Cd	14,14	14,39	—2	13,96	+1
Zn I	16,94	18,03	—6	17,89	—5
Zn II	17,69	18,33	—3,5	18,50	—4,5

Die Abweichungen sind sehr gering bei Bi und Cd, gerade den Metallen, wo bzw. Schulze³⁵⁾, Grube und Burckhardt¹⁷⁾ sehr große Kristallite vorfanden; bei Zn, wo die Kristallite von Grube und Burckhardt (bei derselben Gießmethode!) bedeutend kleiner waren wie auch bei Sn, sind die Unterschiede etwas größer; sie überschreiten nirgends die Beträge, die Eucken und Ditttrich¹²⁾ als möglich vorfanden und mögen gänzlich auf dem Einfluß der Kristallitengrenzen beruhen. Für die J.-D.-Stäbe scheint also unsre

Theorie sehr befriedigend die gemessenen Lfk. zu erklären. Zur weiteren Bestätigung möge dienen, daß schon eine der oben durch Rechnung gefundenen Texturen auch experimentell gefunden worden ist, nämlich die Quertextur (Ringfasertextur), die Schmid³²⁾ bei Gußzink vorfand. Wie die elastischen Konstanten werden auch die Lfk. an erster Stelle bestimmt durch den Texturfaktor; nur hat hier die Kornverfeinerung, die beim elastischen Problem keine Rolle spielte [vgl. Bruggeman⁴⁾, S. 587] bei der Lfk. einen maßgebenden Einfluß, zufolge der großen Bedeutung, welche hier der Forderung ^{e)} des 3. Abschnitts zukommt.

Die anderen Daten der Tab. 4 lassen sich von diesem Standpunkt aus weitgehend erklären. Die auffallenden Tatsachen, daß Drahtziehen bei Sn und Cd die Lfk. ein wenig vergrößert, bei Zn II aber stark erniedrigt, werden alle erklärt durch die Vernichtung einer bestehenden Gußtextur beim Drahtziehen: bei Sn und Cd verschwindet eine schwache *L*-, bei Zn eine ausgeprägte *Q*-Textur und die Lfk. ändert sich dementsprechend. Bei Bi stimmen die Lfk. der verschiedenen gegossenen Stäbe gut zu der Isotropieannahme und das Drahtziehen ergibt keine Änderung; falls die alten Messungen Lenards²⁷⁾ genügend zuverlässig sind (das Material war elektrolytisch gereinigt, Lenard gibt aber keine Analyse), sollen die gepreßten Drähte hier mehr oder weniger *Q*-Textur aufweisen. Bei Sb liegen die Lfk. der langsamgekühlten großkristallinen Stäbe (3 und 4) etwa 10% unter dem *Q*-Wert, die Lfk. der schnellergekühlten Stäbe (5, 6 und besonders 2) 13 bis 7% unter dem *J*-Wert — dies mag auf eine Textur analog der vorher genannten Zn-Textur bei vorsichtigem Gießen hinweisen, diese Vermutung bedarf aber sehr der Bestätigung mittels Röntgenuntersuchung. Sehr schön ist die Übereinstimmung bei Zn zwischen den Lfk. von J.-D. und Grube-Burckhardt, und die Mikrophotogramme von G.-B. vertragen sich auch vorzüglich mit der Ringfasertextur; ebenso stimmen ihre Lfk. wie ihre Mikrophotogramme bei Cd gut mit der angenäherten Isotropie, die hier in den J.-D.-Stäben auftritt. Der etwas niedrigere Cd-Wert von Eucken-Gehlhoff mag auf feinerer Kornung beruhen: Eucken und Gehlhoff haben ihren gegossenen Stab ohne weiteres benutzt, während Grube und Burckhardt den ihrigen 3 Tage auf 240° getempert und dann in 42 Stunden abgekühlt haben. Als Erklärung der niedrigen Werte von Kirchhoff und Hansemann bei Zn und von Lorenz bei Sb kommen neben feinem Gefüge auch Beimischungen in Betracht; im übrigen fügen die alten Messungen an Stäben (bei Bi, Sn, Cd) sich gut in die Theorie, und die Werte von Kirchhoff-Hansemann bei Sn

zeigen noch deutlicher als die J.-D.-Werte den Einfluß der Gußtextur. Unerklärlich scheinen nur die merkwürdigen Lfk. in Cd- und Sn-Drähten von Dewar und Fleming. Der Cd-Draht blieb 30% unter dem Cd-Draht von J. u. D. und noch mehr als 20% unter dem theoretischen Minimalwert (*L*-Textur); bei Sn fanden sie bei einem wahrscheinlich gezogenen Draht beinahe die Lfk. der *Q*-Textur und bei einem gepreßten Draht die sehr viel kleinere *L*-Lfk. Alle Materialien waren rein, und ihre anderen Drähte vertragen weder Porositätseinflüsse noch eine ausgesprochene Textur. Bei Cd sehe ich keine andre mögliche Erklärung als irgendeinen Meßfehler, wenn auch alle Untersuchungen von Dewar und Fleming durchaus zuverlässig scheinen; um so mehr möchte ich die einander scheinbar widersprechenden Sn-Zahlen als richtig auffassen. Bekanntlich sind Ziehtexturen nicht selten, wenn sie auch oft Elastizitätsmoduln und Lfk. ergeben, die wenig von den Isotropiewerten abweichen, man denke an die $[111] + [100]$ -Textur bei Cu³⁹⁾ sowie an die vorhergenannte Spiralfasertextur bei Zn. Die große Lfk. beim gezogenen Zinn Draht von J. und D. weist auf einen Textureinfluß hin, sei es eine *Q*-Beimischung im isotropen Aggregat, sei es eine Spiralfasertextur mit einem größeren Winkel zwischen Drahtachse und Vorzuglagen der Hauptachsen; der erste Draht von D. u. F. mag diese Textur deutlicher vorzeigen. Dann sollte aber das Drahtpressen eine andre Textur im Draht hervorrufen: Annäherung an die *L*-Textur. Etwas Verwandtes habe ich früher aufgefunden: Wever³⁹⁾ fand bei Cu die Stauchungstextur $[110]$, während Kawais²⁵⁾ Messungen an gedehntem Cu sich am besten durch eine Annäherung an die Ziehtextur $[111] + [100]$ erklären ließen, und zwischen Drahtziehen und Drahtpressen besteht derselbe Gegensatz wie zwischen Dehnen und Stauchen. Immerhin sind diese Sn-Drahttexturen sehr hypothetisch: vielleicht wird einmal eine Röntgenuntersuchung hierüber Auskunft geben. Hoffentlich wird überhaupt bei künftigen Lfk.-Messungen neben Reinheitsgrad und Gefüge auch die Textur der Proben untersucht; solche Untersuchungen mögen das vorläufige Ergebnis dieses Abschnitts bestätigen, daß die Lfk. eines reinen nichtregulären Metalls sich nach den Formeln des 3. und 4. Abschnitts annähernd berechnen läßt, wenn Korngröße und Textur bekannt sind.

Eine weitere, sehr scharfe Prüfung dieser Formeln wird wahrscheinlich möglich durch die merkwürdigen Ergebnisse, die Grüneisen und Skell²¹⁾ bei Hg-Einkristallen erhielten. Sie maßen bei -190° sowohl die Haupt-Lfk. wie die elastischen Parameter der Hg-Einkristalle; dabei ergab sich, daß diese bei Erwärmung auf

—79° rekristallisierten, wobei sich alle Konstanten stark änderten. Die rekristallisierten Stäbchen waren polykristallin, einer der Stäbe, (wo Stabachse und kristallographische Achse genau übereinstimmen) zeigte eine Widerstandserhöhung von 20%, was nach Formel (19a) genau stimmt mit einem quasiisotropen Aufbau des rekristallisierten Stabes. Dies ist dann jedenfalls wieder so eine Scheinisotropie, vielleicht eine Spiralfasertextur um die kristallographische Hauptachse, denn nach unveröffentlichten Daten, die Herr Grüneisen mir freundlichst sandte, wiesen anders orientierte Einkristallstäbe nach Rekristallisation andre Widerstände wie auch andre elastische Parameter auf. Sollte es gelingen, diese Rekristallisierungstexturen zu bestimmen, entweder direkt mit Röntgenstrahlen oder indirekt aus den elastischen Daten mittels einer Elastizitätstheorie für Aggregate trigonaler Kristalle, so werden hoffentlich die ρ -Änderungen quantitativ erklärt.

11. Ergebnisse der neuen Theorie

1. Die alten Formeln von Voigt und Andrade-Chalmers bestimmen die DK. bzw. Lfk. der Vielkristalle nur dann mit guter Annäherung, wenn die Einkristalle im einen oder anderen Gebiet wenig anisotrop sind; bei der größten bis jetzt gefundenen Anisotropie (Pyromorphit) sind die Abweichungen 33 bzw. 16%.

2. Bei Vielkristallen sind DK. und Lfk. wenig abhängig von der Körnerform, für isotrope Aggregate werden die Grenzwerte bestimmt durch die Formeln (19) und (20). Bei den bis jetzt untersuchten Aggregaten einachsiger Kristalle liegen diese Grenzen weniger als $\frac{1}{2}\%$ auseinander und die Aggregatskonstanten werden daher mit sehr guter Annäherung bestimmt durch die eine, sehr einfache Grenzformel (19a) bzw. (19b), anders geschrieben:

$$E_{ts} = \frac{1}{4} [\varepsilon_{\perp} + \sqrt{\varepsilon_{\perp} (8\varepsilon_{\parallel} + \varepsilon_{\perp})}],$$

$$L_{ts} = \frac{1}{4} [\lambda_{\perp} + \sqrt{\lambda_{\perp} (8\lambda_{\parallel} + \lambda_{\perp})}].$$

Für nicht isotrope Aggregate läßt sich die Rechnung ausführen nach der Methode des 4. Abschnitts, event. auch durch eine andere Mittelung an der Stelle der Integrierungen der Gl. (14) und (15).

3. Für Einstreuungsaggregate (Porphyre) gilt bei Lamelleneinstreuung rhombischer (001)-Blättchen exakt Gl. (27), bei Polyedereinstreuung angenähert Gl. (28); erstere ergibt bei Unterdrückung der Zwischensubstanz einen Wert unterschieden vom lamellaren Vielkristallwert der Gl. (20), letztere in diesem Fall die DK. oder Lfk. des Kugelviekristalls, bestimmt durch Gl. (19).

4. Im 7. Abschnitt wird die Theorie angewandt bei den Vielkristallen von S und CaCO_3 ; im 8. Abschnitt bei den in Flüssig-

keiten eingestreuten Pulvern der Messungen W. Schmidts; überall werden die Formeln bestätigt. Besonders schön ist die Übereinstimmung bei Pyromorphit, wo der früher von Schmidt gefundene Widerspruch vollständig aufgehoben wird ($E_{\text{gem.}} = 47,5$, $E_{\text{ber.}} \sim 50,5$, während Schmidt annahm $E_{\text{ber.}} \sim 67,5$).

5. Im 9. Abschnitt wird die Theorie geprüft an Gemischen von BaSO_4 bzw. PbCl_2 mit Luft. Beim ersten Salz erhalten wir eine vollständige Übereinstimmung zwischen einem berechneten DK.-Wert und einem von Heydweiller gemessenen Wert, welchen dieser verworfen hatte wegen des vollkommenen Widerspruchs mit einem Ergebnis Schmidts; dieser Widerspruch wird vollständig aufgehoben. Für einen zweiten Widerspruch zwischen den DK. von PbCl_2 nach Schmidt und Errera (42 bzw. 28) wird eine plausible Erklärung gegeben; zur Prüfung dieser Erklärung bedarf es einer Wiederholung der Erreraschen Versuche mit DK.-Bestimmungen in zwei zueinander senkrechten Richtungen. Überhaupt würden solche Doppelmessungen der DK. die Eliminierung event. Anisotropien der gepreßten Pulver ermöglichen und so die Brauchbarkeit der Methode Erreras erhöhen.

6. Im 10. Abschnitt wird die Theorie angewandt auf die Lfk. von Metallvielkristallen. Die weit aneinanderliegenden Lfk.-Werte verschiedener Forscher bei Sb, Bi, Sn, Cd und Zn werden erklärt, in den meisten Fällen mit großer Wahrscheinlichkeit, bei zwei verschiedenen Zinndrähten mittels einer Hypothese, die der Nachprüfung mittels Röntgenanalyse bedarf. Im allgemeinen tritt als Erklärung der verschiedenen Leitfähigkeiten in verschiedenen Proben desselben reinen nichtregulären Metalls neben die schon von Eucken hervorgehobene Korngröße die Textur in den Vordergrund: neben den Untersuchungen von Reinheitsgrad und Gefüge, wie sie bei den modernen Leitfähigkeitsmessungen schon stattfinden, wäre bei künftigen Messungen eine Texturbestimmung sehr erwünscht.

Literaturverzeichnis

- 1) E. N. da C. Andrade u. B. Chalmers, Proc. Roy. Soc. **138**. S. 348. 1932.
- 2) P. W. Bridgman, Proc. Nat. Ac. of Am. **10**. S. 411. 1924.
- 3) D. A. G. Bruggeman, Diss. Utrecht 1930.
- 4) D. A. G. Bruggeman, Ztschr. f. Phys. **92**. S. 561. 1934.
- 5) D. A. G. Bruggeman, Ann. d. Phys. [5] **24**. S. 636, 665. 1935.
- 6) J. Curie, Ann. Chim. Phys. [6] **17**. S. 385. 1889.
- 7) J. Dewar u. J. A. Fleming, Phil. Mag. [5] **34**. S. 326. 1892.
- 8) J. Dewar u. J. A. Fleming, Phil. Mag. [5] **36**. S. 271. 1893.

- 9) J. Dewar u. J. A. Fleming, Proc. Roy. Soc. **60**. S. 72. 1897.
- 10) J. Errera, Compt. rend. **184**. S. 455. 1927.
- 10a) J. Errera, Phys. Ztschr. d. Sowjetunion **3**. S. 443. 1933.
- 11) J. Errera u. H. Brasseur, Phys. Ztschr. **34**. S. 368. 1933.
- 12) A. Eucken u. K. Dittrich, Ztschr. f. phys. Chem. **125**. S. 211. 1927.
- 13) A. Eucken u. G. Gehlhoff, Verh. d. D. phys. Ges. **14**. S. 169. 1912.
- 14) A. Eucken u. O. Neumann, Ztschr. f. phys. Chem. **111**. S. 431. 1924.
- 15) R. Fellingner, Ann. d. Phys. [4] **7**. S. 333. 1902.
- 16) E. Ficker, Ann. d. Phys. [4] **31**. S. 365. 1910.
- 17) G. Grube u. A. Burekhardt, Festschrift Techn. Hochschule Stuttgart 1929.
- 18) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. [4] **22**. S. 801. 1907.
- 19) E. Grüneisen u. E. Goens, Ztschr. f. Phys. **26**. S. 235. 1924.
- 20) E. Grüneisen u. E. Goens, Ztschr. f. Phys. **26**. S. 250. 1924.
- 21) E. Grüneisen u. O. Seckell, Ann. d. Phys. [5] **19**. S. 387. 1934.
- 22) A. Heydweiller, Ztschr. f. Phys. **3**. S. 308. 1920.
- 23) R. Jaeger, Ann. d. Phys. [4] **53**. S. 409. 1917.
- 24) W. Jaeger u. H. Dießelhorst, Wiss. Abh. des Phys. Techn. Reichsanstalt **3**. S. 269. 1900.
- 25) T. Kawai, Se. Rep. Tōh. Un. **19**. S. 209. 1930; **20**. S. 681. 1931.
- 26) G. Kirchhoff u. G. Hansemann, Wied. Ann. d. Phys. **13**. S. 406. 1881.
- 27) Ph. Lenard, Wied. Ann. d. Phys. **39**. S. 619. 1890.
- 28) L. Lorenz, Wied. Ann. d. Phys. **13**. S. 422. 1881.
- 29) H. Rubens, Berl. Sitz.-Ber. 1915. S. 4.
- 30) E. Schmid u. G. Wassermann, Ztschr. f. Metallk. **19**. S. 325. 1927.
- 31) E. Schmid u. G. Wassermann, Ztschr. f. Phys. **42**. S. 779. 1927; **48**. S. 370. 1928.
- 32) E. Schmid, Ztschr. f. Metallk. **20**. S. 370. 1928.
- 33) W. Schmidt, Ann. d. Phys. [4] **9**. S. 919. 1902.
- 34) W. Schmidt, Ann. d. Phys. [4] **11**. S. 114. 1903.
- 35) A. Schulze, Ztschr. f. techn. Phys. **11**. S. 616. 1930.
- 36) E. Stöcker, Ztschr. f. Phys. **2**. S. 236. 1920.
- 37) G. Tammann, Lehrb. d. Metallk., 4. Aufl. 1932.
- 38) W. Voigt, Lehrb. d. Kristallphys. 1910, ung. Neudruck 1928.
- 39) F. Wever, Ztschr. f. techn. Phys. **8**. S. 404. 1927.

Wassenaar (Holland), 13. Januar 1936.

(Eingegangen 16. Januar 1936)